

THÈSES présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir le titre de
DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean MAHIEUX

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**DÉTERMINATION SOUS VIDE DE L'EFFET
THERMOÉLECTRIQUE ET DE LA
RÉSISTANCE DES LAMES MÉTALLIQUES MINCES**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Janvier 1966, devant la Commission d'Examen

MM. R. BERNARD Président

E. PERNOUX
R. ARNAL
J.L. PETIT

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0030

THÈSES présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir le titre de
DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean MAHIEUX

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

DÉTERMINATION SOUS VIDE DE L'EFFET
THERMOÉLECTRIQUE ET DE LA
RÉSISTANCE DES LAMES MÉTALLIQUES MINCES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Janvier 1966, devant la Commission d'Examen

MM. R. BERNARD Président

E. PERNOUX
R. ARNAL
J.L. PETIT

} Examineurs



Professeurs sans chaire.

MM. FERON, Mathématiques.

LAFORGUE, Physique.

LEGAY, Zoologie expérimentale S.P.C.N.

CHENEVOY, Géologie appliquée.

GINET, Zoologie.

ASCH, Physique.

MICHEL Pierre, Minéralogie.

Mlle MAITROT, Physique.

MM. GEVIN, Géologie générale.

PONASSE, Mathématiques.

MM. D'INCAN, Physique.

LEFEBVRE, Mathématiques.

PERNET, Mathématiques.

CHERY, Physique.

BERGEON, Physique C.S.U.

Mlle GAUTHERON, Chimie biologique.

MM. DESCOTES, Chimie organique.

ERBEIA, Physique.

Mme ERICSON, Physique générale.

LEMOIGNE, Botanique.

Maîtres de Conférences.

MM. MARTEL, Mécanique.

MATHIEU, Mécanique des fluides.

PICARD Philippe, Mathématiques.

DEMARCO, Géologie générale.

MICHEL Georges, Biochimie.

LEBRETON, Biologie végétale.

DAVID Jean, Biologie animale.

TOUSSET, Chimie propédeutique.

FEUVRAIS, Physique - Electricité.

PICARD Claude, Mathématiques.

SCHMITT, Physique C.P.E.M.

LAURENT, Chimie organique.

ROT, Mathématiques.

BETHOUX, Mathématiques T.M.P.

Mlle CALAIS, Mathématiques.

M. GUSAKOW, Physique.

Mlle THOMAS, Chimie minérale.

MM. COLOBERT, Physiologie.

AUBIN, Analyse numérique.

BUCHWALTER, Mathématiques.

BOUZON, Mathématiques C.S.U.

COSNIER, Psychophysiologie.

Mlle LAMOURE, Biologie végétale.

MM. PORTHAULT, Chimie C.S.U.

VALLET, Chimie macromoléculaire.

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON, Chimie.

Conseiller administratif.

M. BURNET.

Secrétaire Principal honoraire.

M. ROUX.

UNIVERSITÉ DE LYON

Faculté des Sciences

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD et BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.	MM. BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PRETTRE, Chimie industrielle.	PERES, Physiologie.
COURTY, Chimie - Physique.	MESNARD, Electronique.
KUHNER, Botanique.	GRANDMONTAGNE, Physique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.	BOUTILLIER, Minéralogie.
PARIS, Chimie minérale.	LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
AUMERAS, Chimie générale II.	DREUX, Chimie organique.
COLONGE, Chimie organique.	TEICHNER, Chimie industrielle.
JANIN, Physique générale.	PAVANS DE CECCATTY, Zoologie.
FLANDRIN, Géologie appliquée.	MERLIN, Chimie analytique.
BERNARD, Physique industrielle.	DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
DUFAY Jean, Astronomie.	PHILBERT, Physique nucléaire.
NIGON, Zoologie expérimentale.	COHEN-ADAD, Chimie.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.	DAVID Louis, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.	CHANEL, Psychophysiologie.
CHOPIN, Chimie biologique.	MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
CUEILLERON, Chimie.	DEPRAZ, Physique nucléaire.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.	GAUTHIER Jean, Chimie.
EYRAUD Charles, Chimie - Physique appliquée.	GAUME, Physique expérimentale.
SARAZIN, Physique nucléaire.	UZAN, Physique S.P.C.N.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. BERNARD,

Hommage de ma respectueuse reconnaissance.

A MA FEMME ET MES ENFANTS.

A MON PÈRE.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de physique de l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON sous la direction de MONSIEUR J.-L. PETIT, Chef des Travaux, chargé de cours.

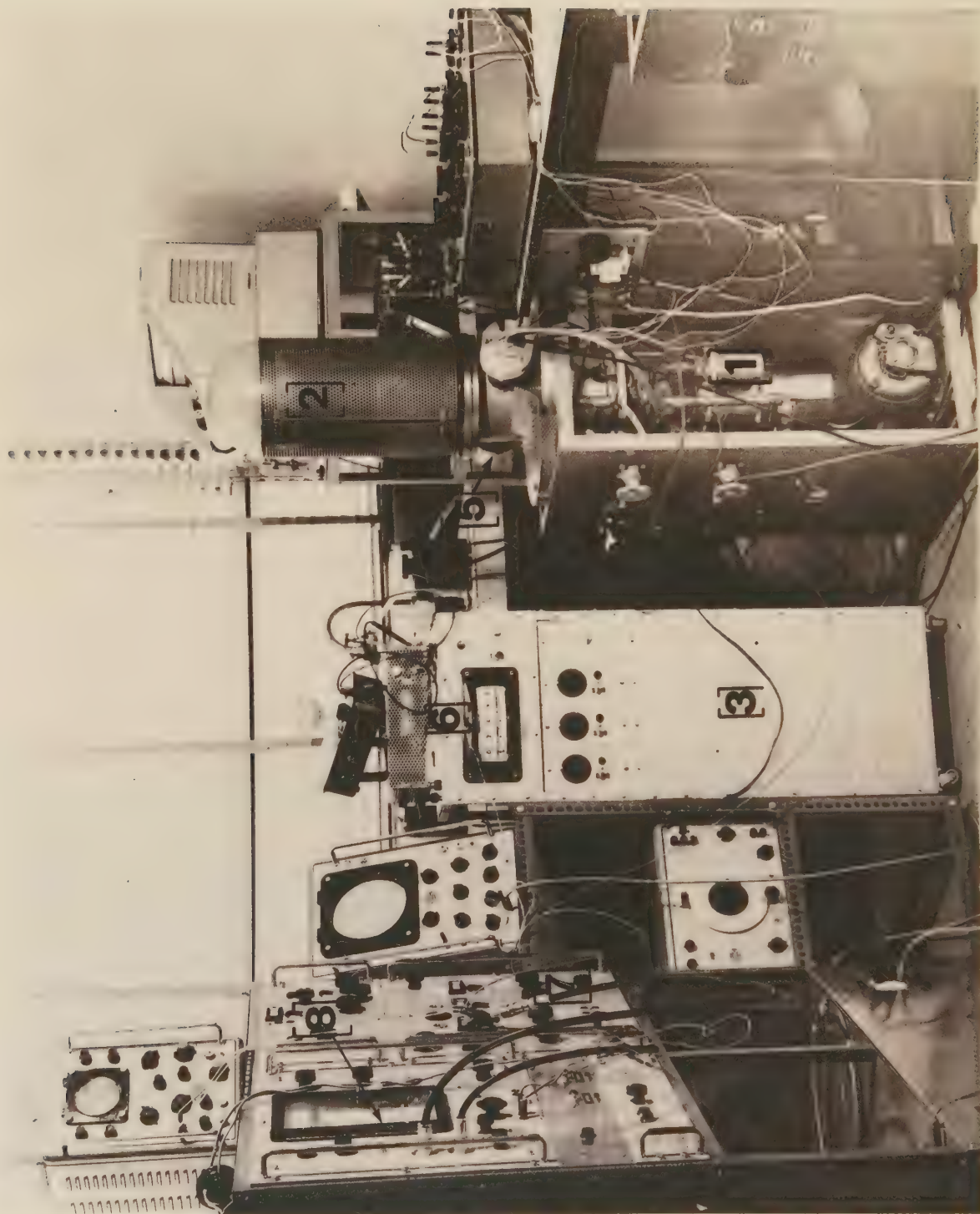
Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les nombreux conseils qui m'ont permis d'aboutir rapidement à cette réalisation.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à MONSIEUR LE PROFESSEUR R. BERNARD qui a bien voulu accepter la Présidence du Jury.

Je suis vivement reconnaissant à MESSIEURS LES PROFESSEURS E. PERNOUX ET R. ARNAL, d'avoir consenti à examiner ce travail ; je remercie ce dernier pour l'appui matériel qui a permis cette étude.

Je remercie également MM. LAYDEVANT ET GERBER, mes camarades et amis qui, de près ou de loin, ont pu m'aider dans mon travail.

Je ne saurais oublier les HOUILLÈRES DU BASSIN DU NORD ET DU PAS-DE-CALAIS pour les facilités qu'elles m'ont accordées et je les en remercie vivement.



INTRODUCTION

Les réalisateurs d'équipements électroniques ont une certaine mission à remplir et doivent pour cela faire appel à des composants répondant aux conditions suivantes :

- *une masse et un volume aussi réduits que possible,*
- *une fiabilité élevée (probabilité qu'un équipement fonctionne de façon satisfaisante pendant un temps déterminé),*
- *un prix le plus bas possible.*

L'importance de la masse est fondamentale pour la technique moderne. Pour ajouter, par exemple, un kilogramme d'équipement sur un avion et conserver les performances, il faut accroître sa masse de dix kilogrammes, pour les satellites ce facteur multiplicatif peut atteindre 10 000 et plus.

La recherche des solutions aux problèmes précédents nous amène à miniaturiser les composants. La microélectronique dispose de la technique.

- *des composants discrets,*
- *des couches minces,*
- *des semi-conducteurs.*

Seules les techniques des couches minces et des semi-conducteurs peuvent être considérées comme un apport vraiment nouveau dans le domaine de la microélectronique. La miniaturisation à partir de composants discrets n'est qu'une tentative d'extrapolation, elle apporte une solution au problème du poids mais non pas au problème de la fiabilité et du prix.

En ce qui concerne les microcircuits, de nombreux laboratoires poursuivent des recherches en vue de réaliser, par dépôt de couches métalliques minces, des éléments électroniques actifs présentant les caractéristiques des transistors à effet de champ. La qualité cristalline du dépôt, la reproductibilité, les problèmes de dissipation, sont quelques-unes des difficultés rencontrées par cette technique.

Son intérêt est d'ouvrir la voie à la réalisation industrielle de circuits comprenant quelques centaines ou même quelques milliers de composants, le dépôt réalisé simultanément pour tous les composants, assurerait donc une grande homogénéité de fabrication par la suppression des éléments rapportés et des interconnexions.

Les couches métalliques minces ont été étudiées à de nombreux points de vue : électrique, magnétique, mécanique, optique, cristallin ; plus rares sont les études thermiques et, il est un domaine que peu de chercheurs ont abordé, celui de la thermoélectricité. Pour cela, nous avons conçu un appareillage permettant l'étude systématique des propriétés électriques et thermoélectriques des métaux en couche mince obtenue par vaporisation sous vide.

Nous nous sommes particulièrement orientés vers l'obtention de couches homogènes, reproductibles, pouvant subir, pendant ou après déposition, des traitements thermiques convenables.

Parmi les métaux et semi-conducteurs, le bismuth et l'antimoine occupent une place privilégiée et ont été très peu étudiés, tout au moins à l'état de lames minces. Les résultats fournis par la littérature sont peu nombreux, difficilement utilisables et peu cohérents. Nous avons donc décidé d'étudier le pouvoir thermoélectrique et la résistivité de ces corps à l'état très pur en fonction des paramètres :

- *épaisseur des lames,*
- *température du support,*
- *traitements thermiques, vieillissement sous vide ou à l'air,*
- *vitesse d'évaporation,*
- *gradient thermique.*

*
**

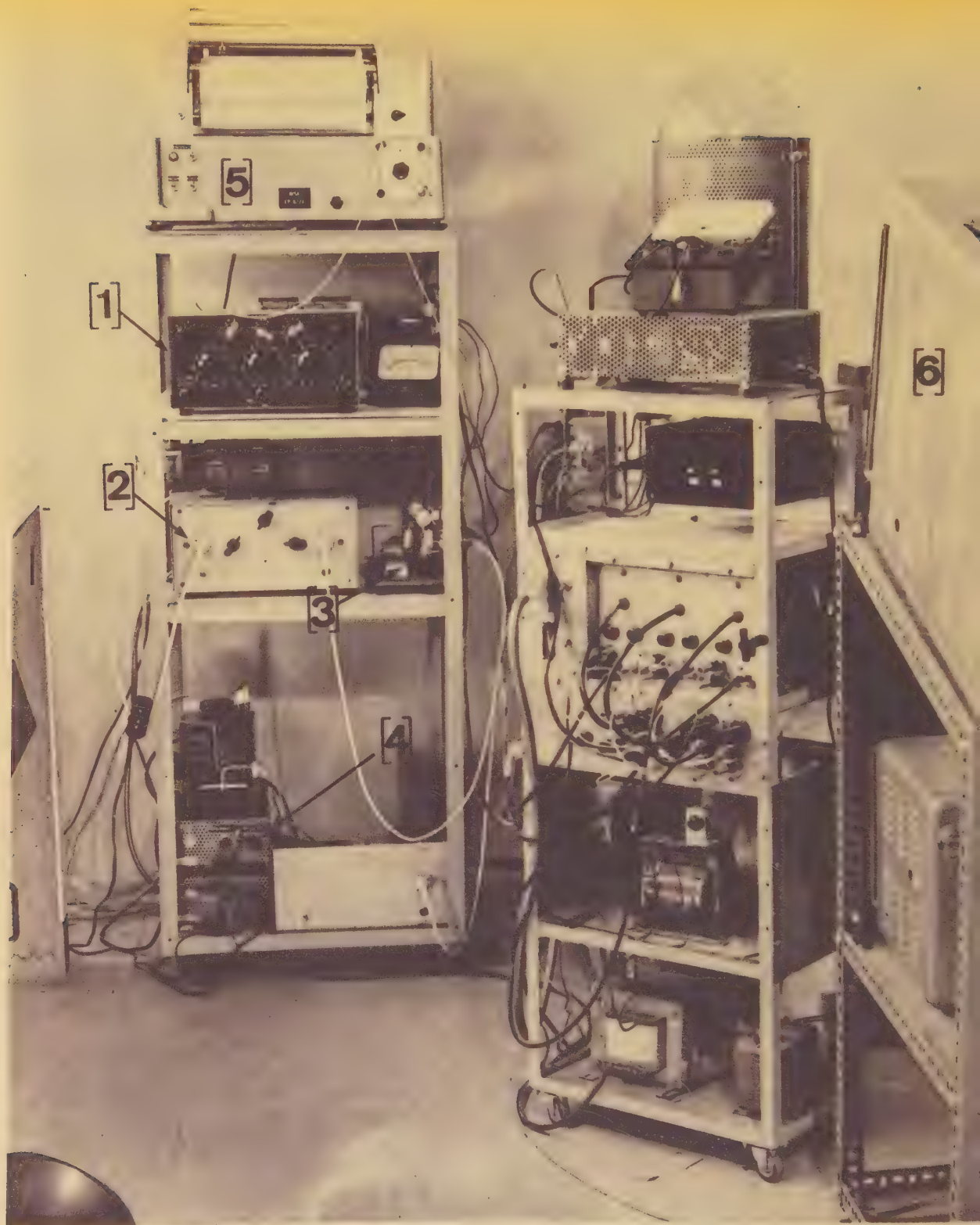


Figure 2

CHAPITRE I

Conception et description du matériel d'étude.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur des lames sur l'effet thermoélectrique, mais leurs conclusions sont très divergentes (1,8). Nous pensons que les nombreux facteurs agissant sur les résultats tels que : propreté et température du support (9), vitesse de vaporisation (10), vide (11-12), principe de la mesure à l'air ou sous vide (15), traitements thermiques (16), mesure d'épaisseur (13-14), etc. sont la cause de la dispersion des résultats.

Pour nous affranchir de ces facteurs nous avons conçu un appareillage permettant de les fixer à loisir et d'étudier indépendamment leur influence sur le phénomène étudié.

I.1 - CONCEPTION DU MATÉRIEL.

En fonction des conditions que nous nous imposons, nous avons dû étudier :

- un groupe de pompage et une enceinte à vide, permettant d'avoir un vide limite stable de l'ordre de 10^{-5} Torr, qui facilite la reproductibilité des lames,
- un four de vaporisation régulé en température nous donnant la possibilité de choisir l'épaisseur déposée par unité de temps, et, de la maintenir constante durant toute une expérience,
- un bloc de mesure permettant de maintenir à une température stable le support de la lame métallique et d'effectuer les traitements thermiques, de produire un gradient de température constant entre les extrémités de la lame vaporisée,
- deux blocs de référence de température pour les soudures froides de nos thermocouples de mesure et de régulation,
- deux types de régulation électronique continue de température utilisant des capteurs résistifs ou thermoélectriques.

Contrairement aux études faites jusqu'alors, nous avons pensé qu'il serait préférable d'étudier en continu la variation de l'effet thermoélectrique en fonction de l'épaisseur. Ceci nous a conduit à utiliser la méthode piézo-électrique de mesure de l'épaisseur massique de la lame métallique mince à l'étude.

Enfin pour limiter dans un premier temps les difficultés techniques de réalisation, nous avons limité à 250 °C la température à laquelle peut être stabilisé le bloc de mesure.

I.2 - CONCEPTION DE LA MESURE.

Nous réalisons une mesure directe du pouvoir thermoélectrique en mesurant la différence de potentiel ΔE apparaissant dans une chaîne thermoélectrique, lorsque la différence de température entre les jonctions est ΔT .

Nous choisissons pour support de la lame vaporisée un matériau amorphe pour éviter les phénomènes d'épithaxie, en l'occurrence, une lame de verre plane pour le domaine de température que nous nous étions fixé.

Le métal de référence de mesure du coefficient Seebeck des lames métalliques vaporisées, est, pour des raisons mécaniques, l'argent.

Les couples thermoélectriques destinés à mesurer la différence de température ΔT doivent avoir un coefficient Seebeck élevé et les soudures doivent être placées au plus près des jonctions (Argent/Métal vaporisé) pour conduire à une mesure précise.

Chaque partie de notre appareil a donc été réalisée dans le but de satisfaire l'ensemble de ces conditions.

1.3 - DESCRIPTION GÉNÉRALE DE L'APPAREILLAGE.

La figure 1 nous donne une vue d'ensemble de l'appareillage. Un groupe de pompage (1) assure un vide de l'ordre de 5×10^{-6} Torr dans une enceinte (2) où sont disposés le bloc de mesure et le four de vaporisation. Les régulations thermiques autres que celle du four de vaporisation sont rassemblées dans un rack (3). Les fils des thermocouples de mesure et de régulation sortent de l'enceinte au travers des passages étanches. Les soudures de ces couples avec des fils de cuivre se font dans un bloc thermorégulé (4). Les autres fils électriques sortent en (5). Le dispositif électronique de mesure d'épaisseur est alimenté par des tensions continues stabilisées (6). Le signal de sortie comparé à un oscillateur de référence (7) est enregistré par (8). La régulation de la température du bain de vaporisation est constituée par les éléments 1, 2, 3 et 4 de la figure 2, l'enregistrement de cette température se fait par le suiveur de Spot galvanométrique (5) et le contrôle de l'alimentation du four par un oscilloscope cathodique (6).

1.3.1 - ENSEMBLE DE VIDE.

Le groupe de pompage est constitué par une pompe primaire à palette d'un débit de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ suivie d'une pompe à diffusion d'huile d'un débit de 350 l/s à 10^{-4} Torr. Cette pompe est remplie d'huile de silicone dont la tension de vapeur à 20°C est de 10^{-6} Torr. L'enceinte ayant un volume approximatif de 15 l , le vide obtenu en régime de fonctionnement de l'ordre de 5×10^{-6} Torr est très stable.

1.3.2 - FOUR DE VAPORISATION ET BLOC DE MESURE.

La disposition des divers éléments est représentée sur la figure 3.

1.3.2.1 - L'évaporateur.

L'étude des différents évaporateurs utilisés (14, 16 et 25) nous a conduit à la réalisation d'un microfour de faible inertie chauffé par effet Joule. On utilise les propriétés des enceintes multiples (23) (cf. coupe schématique, figure 4).

Un creuset d'alumine de faible diamètre (10 mm) contient le métal à évaporer. Il est placé au centre d'un résistor en molybdène, qui est lui-même situé dans un creuset d'alumine de diamètre plus important entouré de deux enceintes en acier inoxydable.

L'élément de chauffage est maintenu par deux tubes d'alumine, fixés à un support, où passent les arrivées de courant. La forme « en grecque » de la résistance limite l'induction dans le bain.



1.3.2.2 - Le bloc de mesure (cf. coupe figure 4).

- Nous l'avons conçu pour répondre aux nécessités de la mesure proprement dite,
- production d'un gradient donné de température le long de la lame,
 - position des thermocouples et des fils de mesure de la force électromotrice, déterminée par des considérations d'encombrement et de symétrie,
 - nécessité de fixer la température du support et de réaliser des traitements thermiques (25).

a) CONCEPTION ÉLECTRIQUE.

Sur le support que nous avons choisi, nous avons fixé deux électrodes de référence en argent massif, d'épaisseur faible, de façon à avoir des dénivellations négligeables (figure 7). Sur ces électrodes nous avons sondé des fils d'argent nous permettant de mesurer ΔE (32).

Un cache à lumière rectangulaire (cf. figure 6 bis) permet de déposer une lame de contour géométrique connu s'appuyant sur les deux électrodes d'argent, assurant ainsi un contact sans contrainte. Isolés de la lame vaporisée, deux thermocouples Chromel - Alumel, définissent la différence de température ΔT existant entre les jonctions argent/métal vaporisé. L'isolement peut être réalisé par vaporisation de deux couches d'alumine au chalumeau à plasma (détail a) ou, par une résine thermodurcissable résistant à la chaleur jusqu'à 250° , limite de température que, nous le rappelons, nous nous sommes fixée pour cette première réalisation.

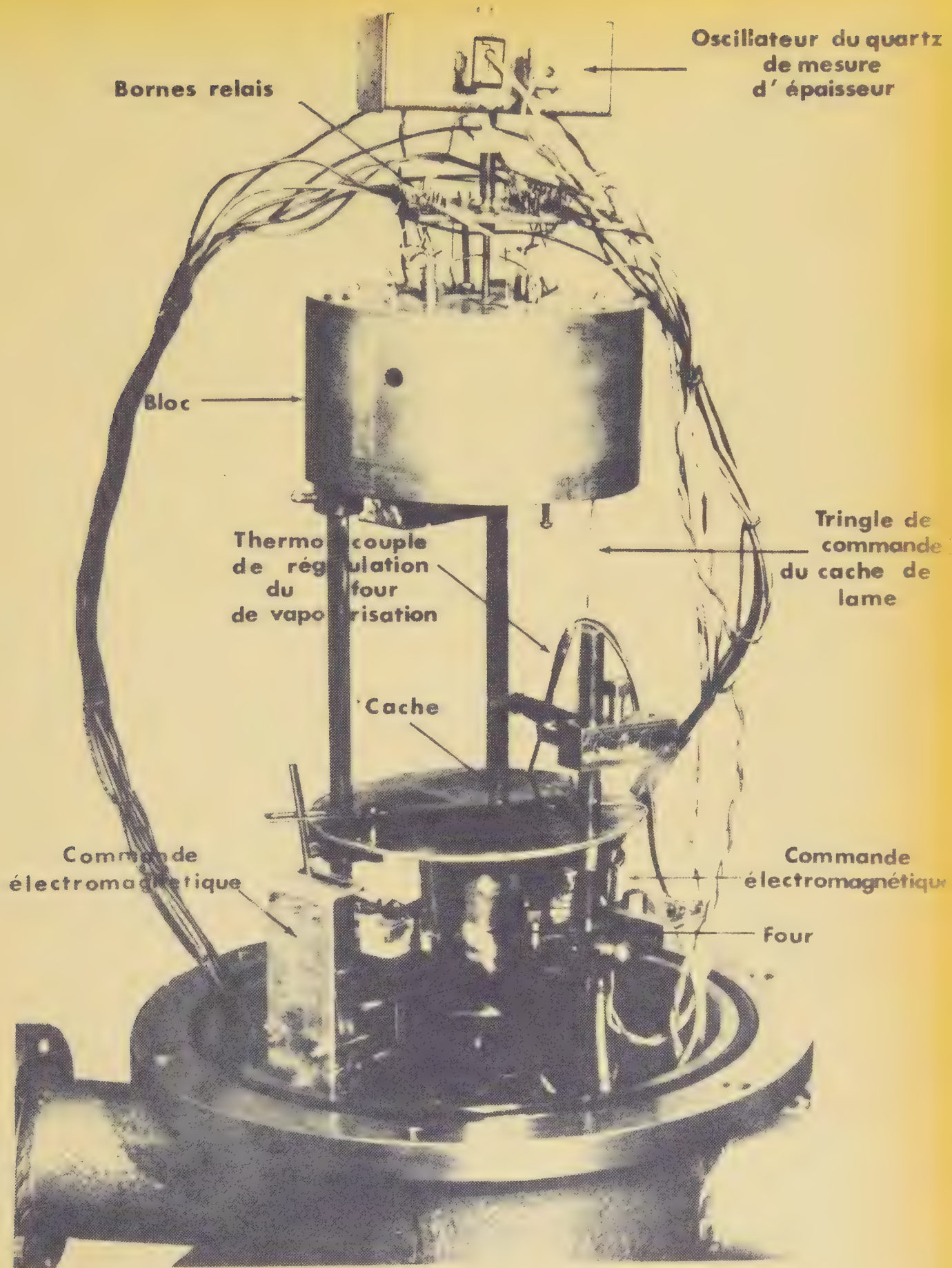
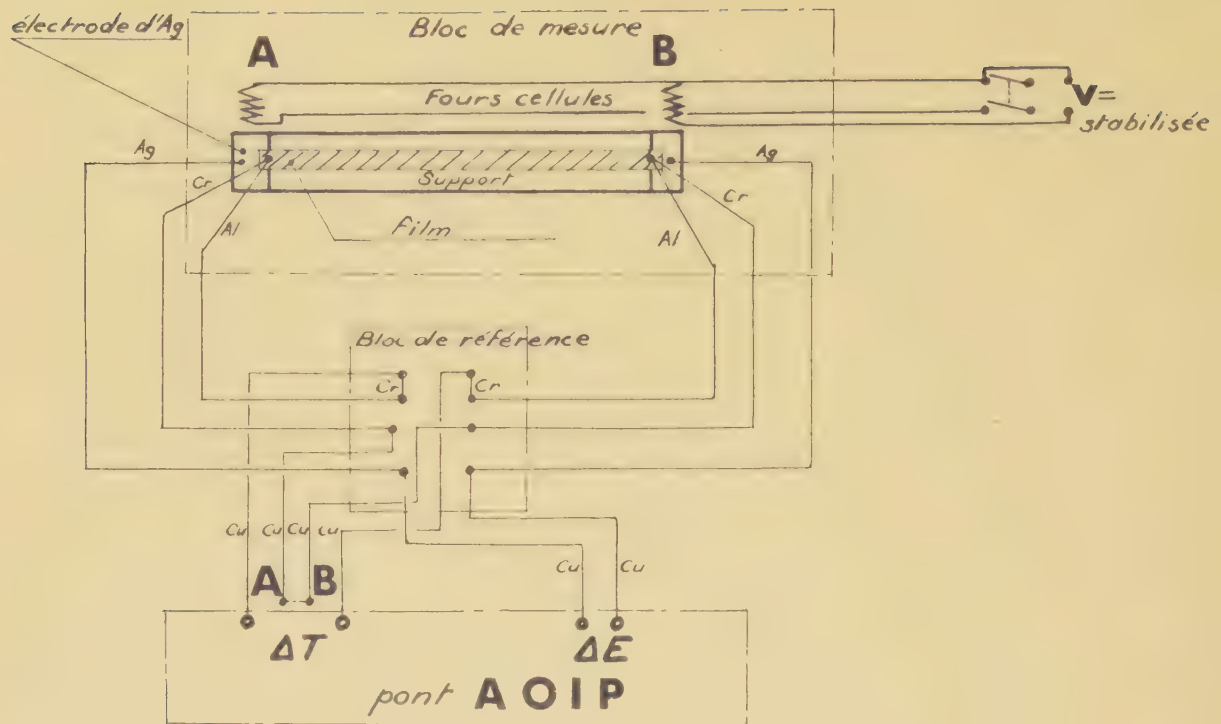


Figure 3



Principe d'une mesure

détail a

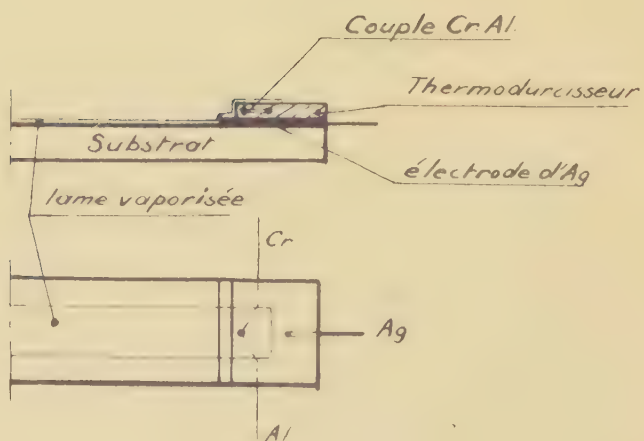


Fig. 7

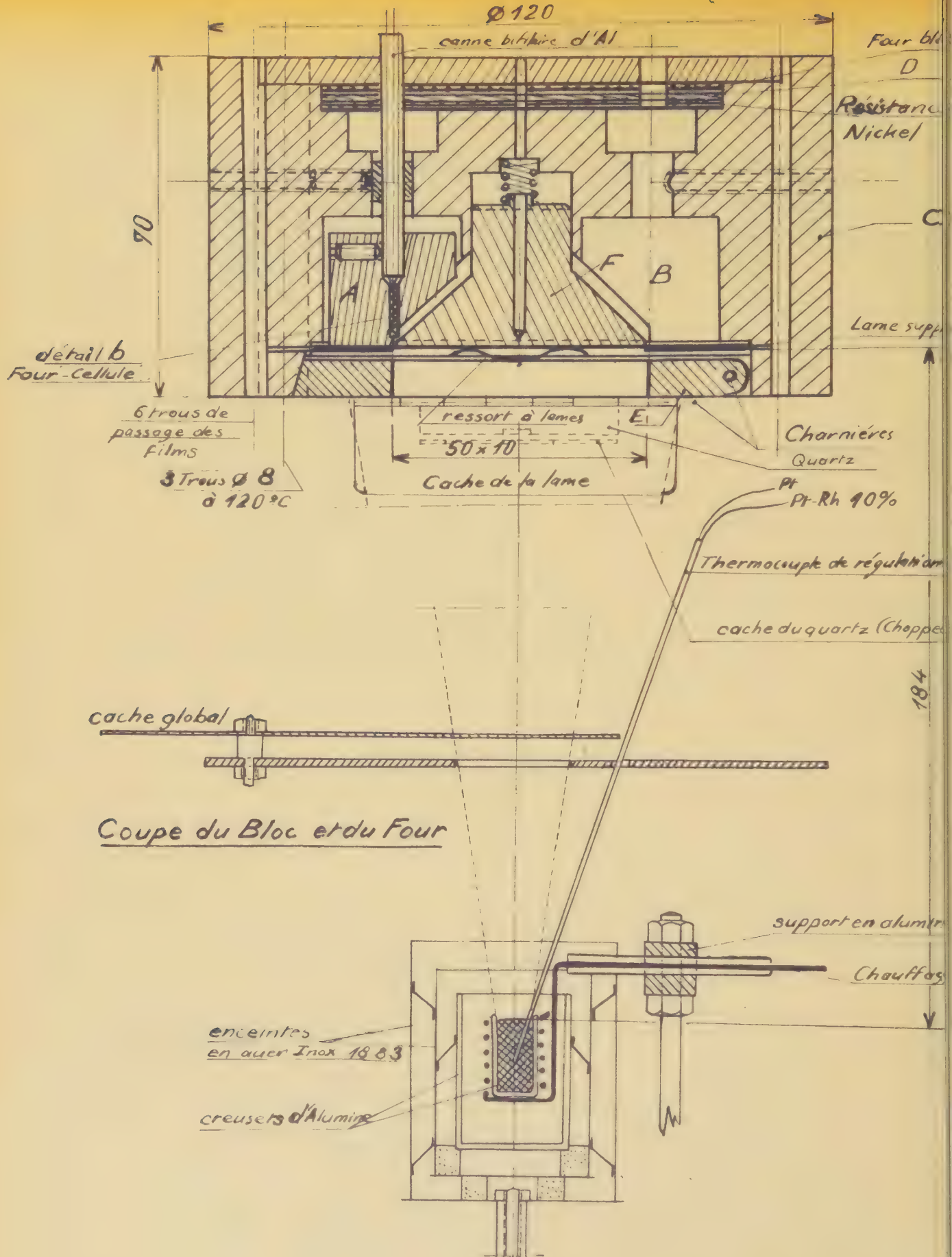


Fig. 4

Nous effectuons les mesures de force électromotrice par une méthode d'opposition (pont potentiométrique AOIP, type PI2).

Nous avons essayé d'enregistrer ces grandeurs mais le débit si faible soit-il, dans les appareils dont nous disposions (galvanomètre Séfram, Minipont) faussait totalement les mesures. Tous les auteurs ayant travaillé à ce problème se sont heurtés à cette difficulté. Pour pallier cet inconvénient nous avons essayé de mettre au point un amplificateur à tubes électromètres, de forte impédance d'entrée (27-31), $10^{12} \Omega$, suivi d'un enregistreur KITTEL, mais l'appareil n'a pas donné les résultats escomptés ; sa mise au point est à rechercher pour l'avenir.

Pour éviter les forces électromotrices parasites, dues aux contacts entre les fils d'argent, de chromel et d'alumel avec les appareils de mesure nous avons ramené tous les fils dans une enceinte thermorégulée (cf. [4], figure 1) où nous avons placé leurs soudures avec les fils de cuivre aboutissant aux appareils de mesure.

$\frac{\Delta E}{\Delta T}$

Le rapport $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ nous donne dans ces conditions le coefficient de Seebeck

$\alpha_{M/Ag}$ caractérisant le pouvoir thermoélectrique du métal M vaporisé par rapport à l'argent. On peut aisément déduire

$\alpha_{M/Pb}$ si l'on connaît $\alpha_{Ag/Pb}$, ou le coefficient absolu α_M si l'on connaît α_{Ag} .

$$\alpha) \alpha_{M/Ag} + \alpha_{Ag/Pb} = \alpha_{M/Pb}$$

$$\beta) \alpha_{M/Ag} = \alpha_M - \alpha_{Ag}$$

b) DESCRIPTION MÉCANIQUE ET THERMIQUE.

Le bloc de mesure est réalisé en laiton, métal de bonne conductibilité thermique. Sa taille a été conditionnée par les dimensions de la lame de verre support, et, par la nécessité de stabiliser correctement la température, donc, d'introduire une inertie thermique assez grande. La figure 4 montre une coupe schématique.

La partie massive C du bloc (cylindre droit) comporte deux alvéoles où viennent se placer les deux cellules de chauffage A et B permettant d'introduire la différence de température entre les soudures.

Chacune des cellules cylindriques est isolée du bloc électriquement et thermiquement, une canne d'alumine sert de support et de passage aux fils d'alimentation de la résistance destinée à créer le gradient thermique ΔT . Cette résistance est disposée dans un plan diamétral de la cellule (détail b) ; ce plan coïncidant avec les contacts de la lame vaporisée et des électrodes d'argent.

Un cône diffuseur central permet d'homogénéiser la température de la lame de verre, le contact est assuré par un ressort qui pousse le cône (F). Un thermocouple placé dans l'axe de ce cône est destiné à mesurer la température moyenne du support.

Le haut du bloc comporte un évidement cylindrique (D) où se loge le four destiné à stabiliser la température du bloc à une valeur choisie. La résistance de nickel (détecteur de la régulation) est placée sous le four, on a interposé entre les deux, des plaques de mica isolantes et une plaque de laiton introduisant une inertie thermique à la commande, sans cette précaution le four chauffe en premier lieu la résistance de nickel et celle-ci coupe le chauffage avant que la température du bloc n'ait atteint la valeur de consigne.

Un couvercle (E) s'ouvrant et se fermant facilement comporte la lumière rectangulaire qui délimite la couche vaporisée (cf. figure 6 bis). Il applique par l'intermédiaire de ressorts à lame, le support sur les faces supérieures rectifiées des cellules, assurant ainsi un bon contact thermique.

Les fils d'argent, de chromel, d'alumel en provenance du support traversent le bloc pour aboutir, à la partie supérieure, à une plaque relais. L'isolement est réalisé par des tubes et des perles d'alumine.

Toutes les arrivées de courant et les sorties de fils de mesure se font sur la plaque relais (voir figure 3).

Le bloc comporte trois trous à 120° qui permettent le centrage et le réglage en hauteur par rapport à la source de vaporisation.

1.3.2.3 - Les caches.

Pour permettre de régler la vitesse de vaporisation sans former de lame, il nous a fallu réaliser un système de deux caches à commande électromagnétique : l'un cachant le substrat, l'autre le quartz de détection d'épaisseur et le substrat (fig. 3, 4 et 6 bis).

Le cache global est actionné, au moyen de bras de levier et de butées par un noyau plongeur dans une bobine alimentée en 220 V par un bouton poussoir ; il est fixé juste au-dessus du four de vaporisation (fig. 3 et 4).

Le cache de la lame est fixé sur le couvercle du bloc de mesure et pivote autour d'une charnière lorsqu'il est libéré par l'index fixé à l'armature mobile d'un petit électroaimant (fig. 6 bis).

Un troisième système de cache, du type choppeur, a dû être monté afin de permettre de suivre l'évolution de l'épaisseur des lames pendant leur formation complète (cf. 1.3.4.2).

1.3.2.4 - Les blocs de référence.

Nous avons vu la nécessité d'avoir les soudures froides des thermocouples à température fixe et connue, ce qui permet de réaliser la liaison, entre les fils des thermocouples et les appareils, en cuivre.

En outre les couples de mesure et de régulation doivent avoir une de leurs soudures maintenue à une température fixe, ces deux nécessités nous ont conduit à réaliser deux blocs thermostatés.

Le premier est solidaire de la manchette à vide (fig. 1 - [4]) et conforme à la coupe schématique (fig. 5).

Le second bloc a été particulièrement étudié pour offrir une grande stabilité thermique, il reçoit toutes les jonctions froides, des couples de mesure de température et du couple Pt - Pt.Rh 10 % de la régulation du bain de vaporisation.

Il est amovible et conforme à la coupe schématique (fig. 6). Un couple chromel — alumel nous donne l'écart de température avec le bloc précédent et un autre couple chromel — alumel nous donne la température de ce bloc par rapport à un thermomètre à mercure au 1/20° de degré placé dans un cylindre de laiton de grande inertie thermique.

1.3.3 - LES REGULATIONS THERMIQUES.

Elles sont de deux types et groupées en deux racks.

Les premières utilisent comme élément détecteur une résistance variable avec la température et sont groupées dans le rack [3] figure 1.

L'autre utilise un thermocouple et forme un ensemble plus important représenté par les parties [1]-[2]-[3]-[4] de la figure 2.

1.3.3.1 - Détecteur résistif.

La nécessité d'avoir des températures de soudure froide, fixes, de maintenir la température du bloc de mesure stable aussi bien pour la vaporisation sur un support chauffé que pour les traitements thermiques après dépôt, nous a conduit à réaliser des régulations thermiques continues, adaptées à chaque problème, du point de vue détecteur et puissance nécessaire, mais identiques dans leur principe .

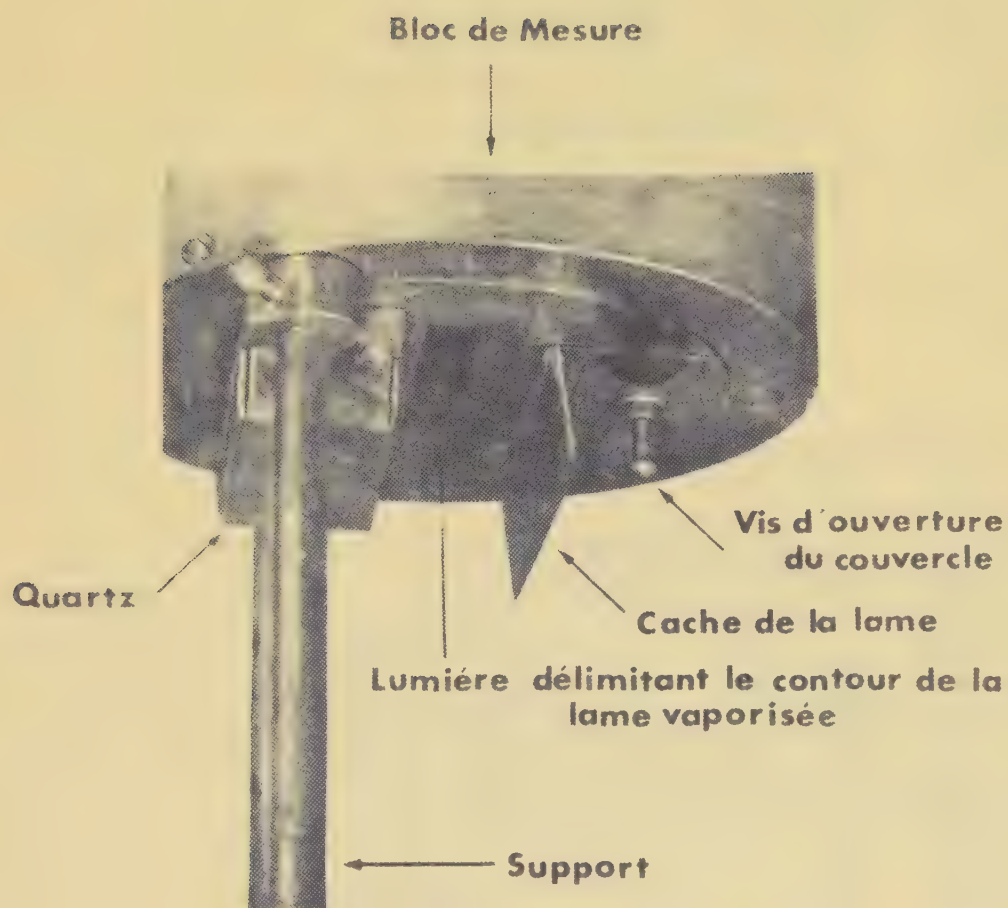


Figure 6 bis

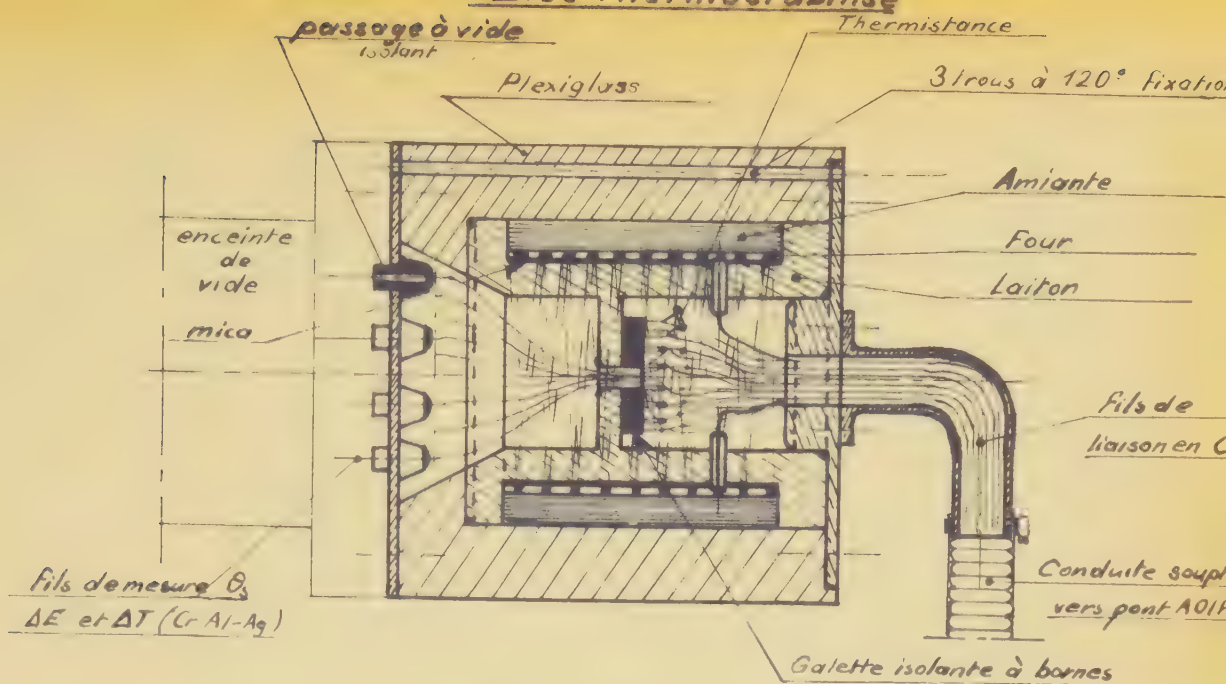


Fig. 5

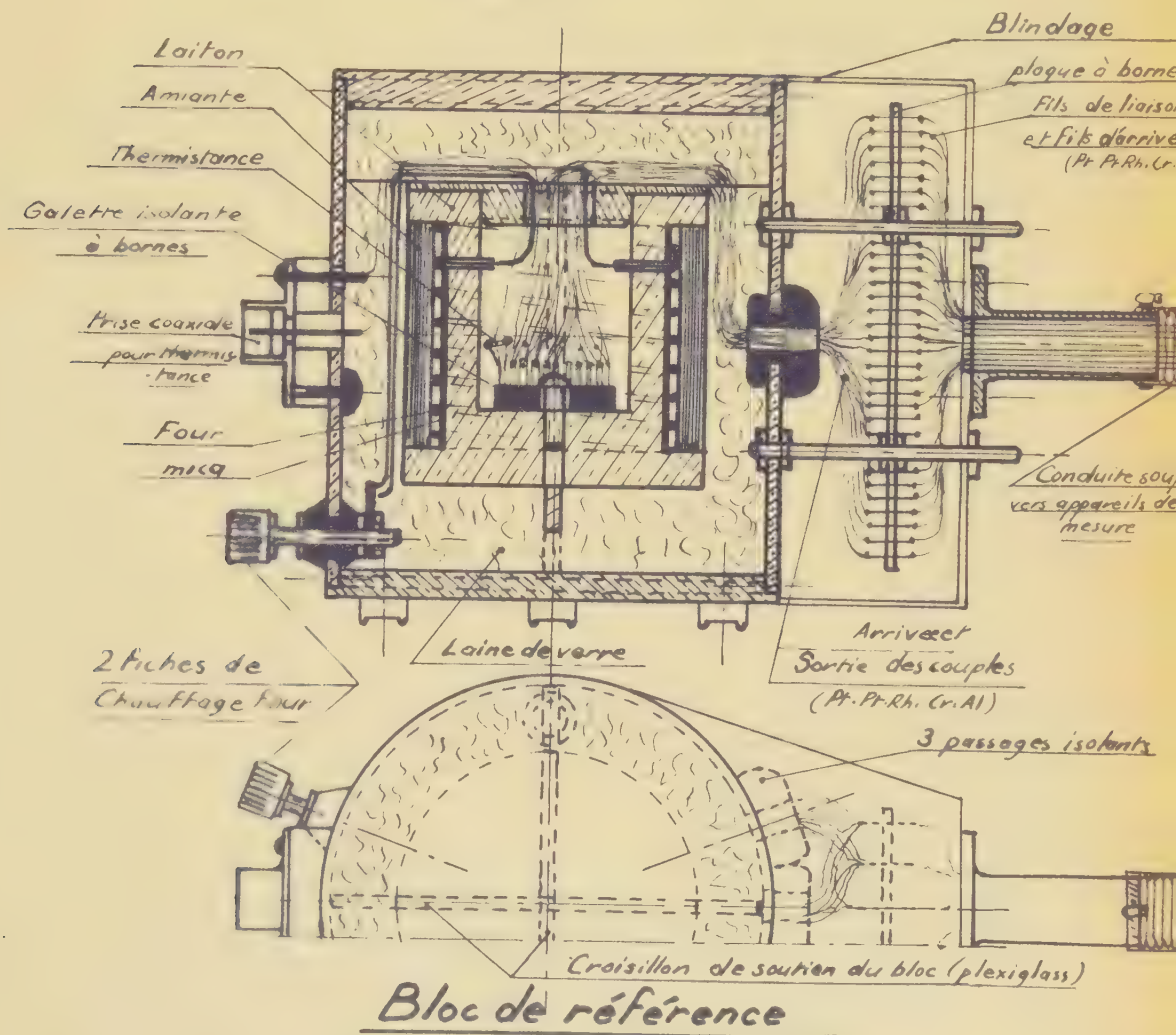
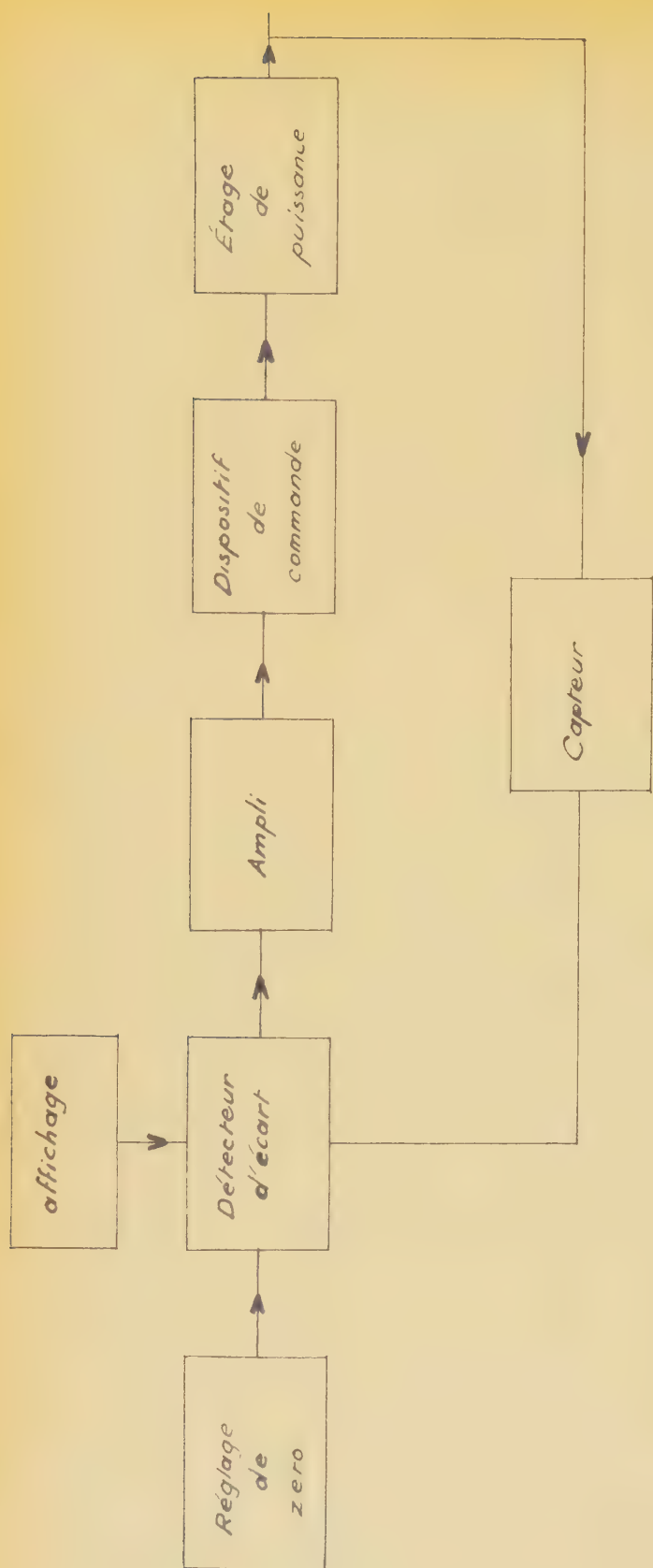


Fig. 6



Synoptique des régulations thermiques

Fig. 7 bis

Régulation du Bloc de mesure

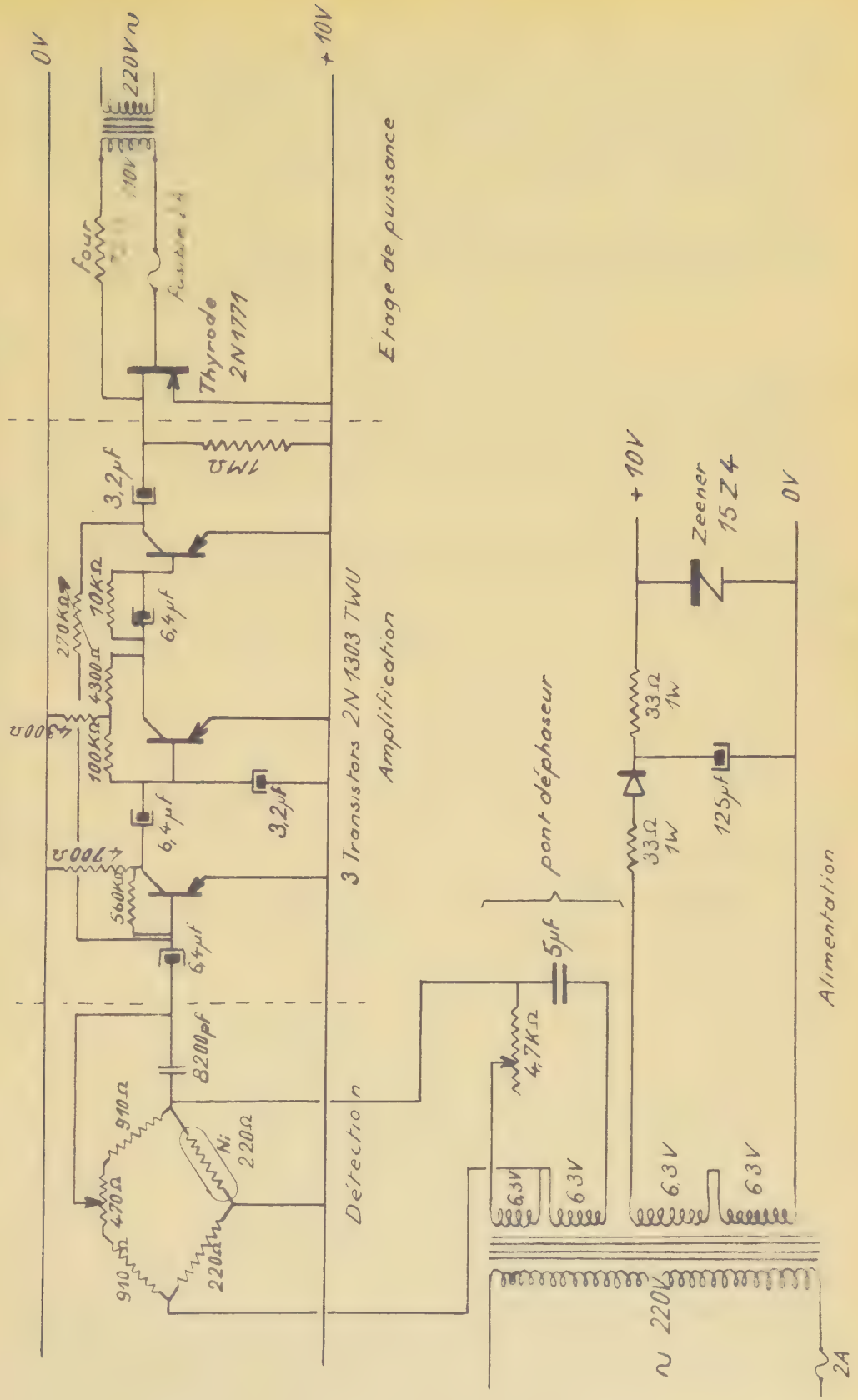


Fig. 8

a) SYNOPTIQUE DES RÉGULATIONS - PRINCIPE (cf. figure 7 bis).

Nous utiliserons le principe de la commande en phase d'une thyrode (26). Le détecteur, résistance à coefficient de température positif ou négatif, est placé dans l'une des branches d'un pont de Wheastone. La consigne correspondant à l'équilibre du pont est réglée par un potentiomètre, en dehors de ce point de fonctionnement, la variation d'amplitude du signal d'erreur est transformée en variation de phase, le signal amplifié est mis en forme pour obtenir un signal de commande convenable.

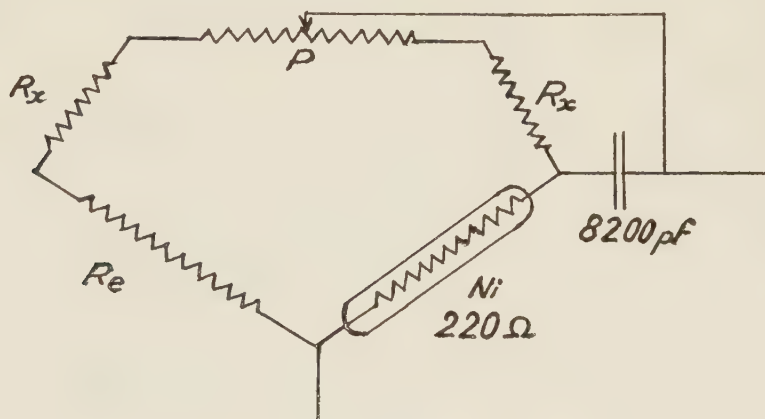
L'alimentation du pont, par l'intermédiaire d'un pont déphaseur, permet le réglage du zéro, le déphasage introduit ainsi, peut varier de 0 à 180° ce qui nous donne la possibilité de placer la zone de commande de thyrode de façon à avoir une sensibilité maximale.

b) RÉGULATION DU BLOC DE MESURE (schéma figure 8).

La nécessité d'obtenir une régulation à caractère linéaire donnant une précision acceptable dans le domaine des mesures à effectuer, nous a amené à utiliser comme élément détecteur une résistance de nickel à variation linéaire de 0 à 300 °C. Le coefficient de température positif moyen $\alpha_m = 0,005 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ a été choisi pour le calcul du pont dans le domaine de température que nous avons fixé (0-250 °C).

Notre détecteur est une résistance de $R_{30} = 220 \text{ } \Omega = R_2$ à la température de 30 °C, bobinée non inductivement sur un disque de mica. A 300 °C sa résistance est de $R_{300} = 470 \text{ } \Omega = R_1$.

Le calcul du pont pour cette plage de température nous donne les valeurs des résistances indiquées sur le schéma.



$$R_e = \sqrt{R_1 R_2} \approx 300 \text{ } \Omega$$

$$P = 470 \text{ } \Omega \text{ couvre ainsi largement la plage de variation,}$$

$$R_x = P \left(\frac{R_e}{R_1 - R_e} \right) \approx 880 \text{ } \Omega$$

après ajustement on prend

$$P = 470 \text{ } \Omega \text{ et } R_x = 910 \text{ } \Omega \text{ } R_e = 220 \text{ } \Omega$$

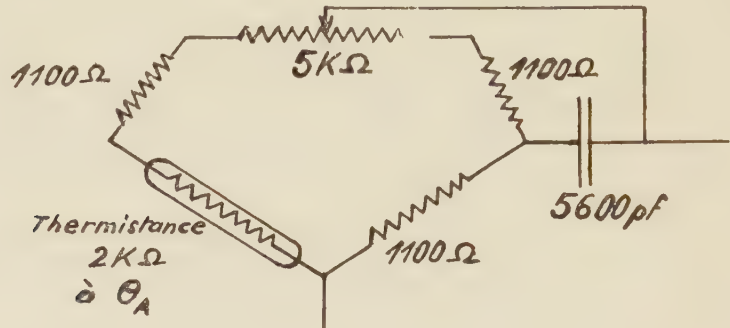
Le four. Il a été calculé pour permettre d'élever la température du bloc de 30 °C à 300 °C en moins d'une heure. Ceci à partir de la masse à chauffer et de la chaleur massique du laiton, la puissance à fournir est de 200 W environ, si la tension d'alimentation est de 100 V, la résistance du four est alors de 70 Ω environ. Il est réalisé en chromin bobiné sur un disque de mica.

Position du détecteur. Nous avons vu qu'il a été nécessaire d'éloigner le détecteur au nickel, du four, pour éviter un déséquilibre trop rapide du pont occasionnant un arrêt du chauffage avant que le bloc proprement dit n'atteigne la température voulue. On a donc intercalé des écrans thermiques en mica et en laiton pour créer une constante de temps dans la boucle de retour du système.

c) RÉGULATION DE L'ENCEINTE FIXÉE A LA MANCHETTE A VIDE.

La thermorégulation se fait comme pour le bloc de mesure avec le même principe, le même montage, seul l'élément détecteur change.

L'emploi ici d'une thermistance de $2\text{ K } \Omega$ à température ambiante, répond parfaitement aux conditions d'encombrement, de positionnement et de précision pour l'utilisation prévue. Un nouveau calcul du pont fournit les valeurs de la figure suivante.



Par rapport au schéma figure 8, on a supprimé la contre réaction négative (enlève la $270\text{ K } \Omega$) et on a mis le pont ci-dessus.

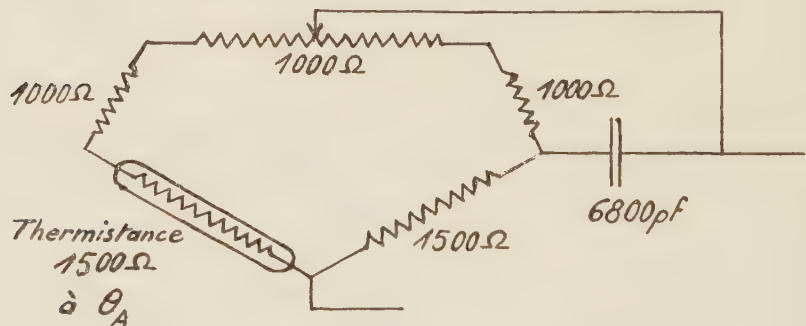
Le four a ici une résistance de $240\text{ } \Omega$, thyrode 2 N 1 771 alimentée par alternostat.

d) RÉGULATION DU BLOC DE RÉFÉRENCE AMOVIBLE.

La thermistance utilisée ici a une valeur de $1\text{ }500\text{ } \Omega$, la thyrode est une 2 N 688.

La résistance du four est de $370\text{ } \Omega$, la tension d'alimentation de la thyrode est également ajustée par un alternostat.

Le calcul du pont donne les valeurs de la figure suivante :



e) GRADIENT THERMIQUE : ΔT .

En plus de ces régulations nous utilisons une alimentation stabilisée continue et variable de 5 à 30 V pour produire le gradient thermique sur la lame vaporisée. Le bloc de mesure étant symétrique on peut inverser le gradient thermique en alimentant l'une ou l'autre des cellules.

Étalonnage de la régulation du Bloc de mesure

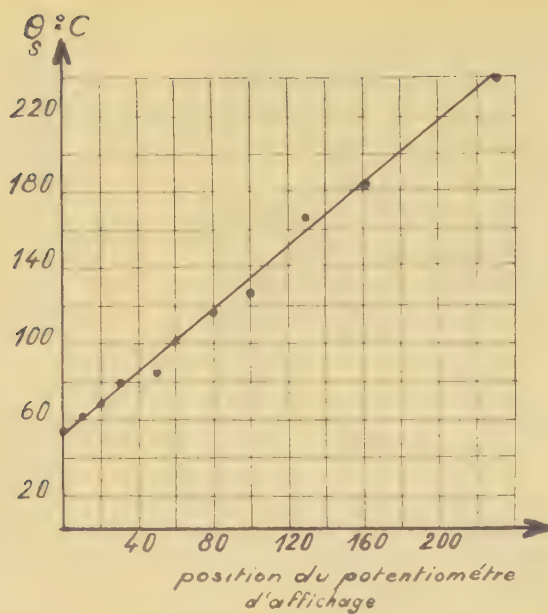


Fig. 9 a

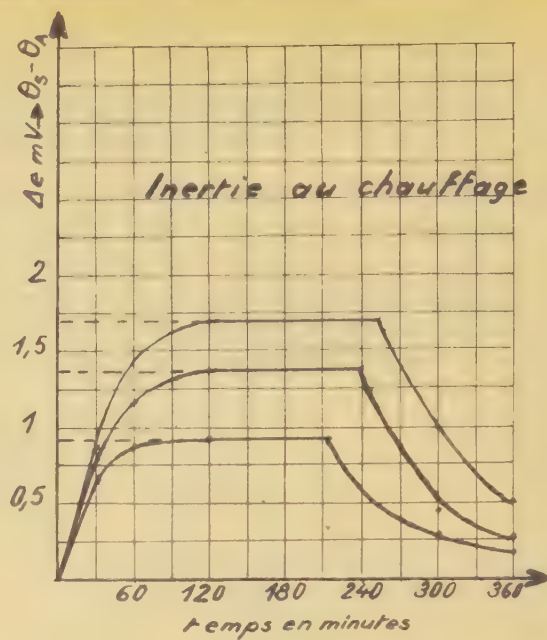
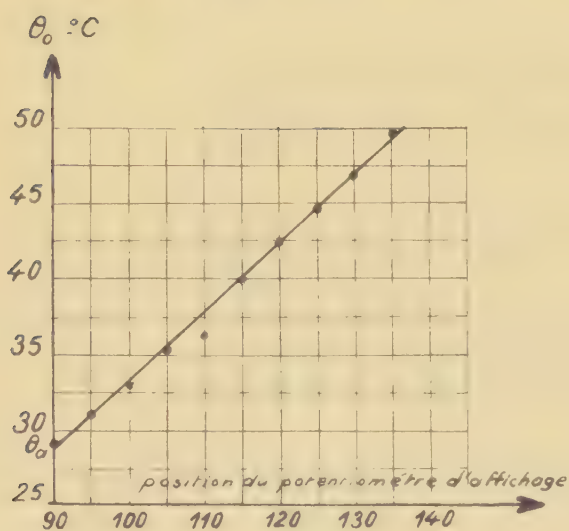
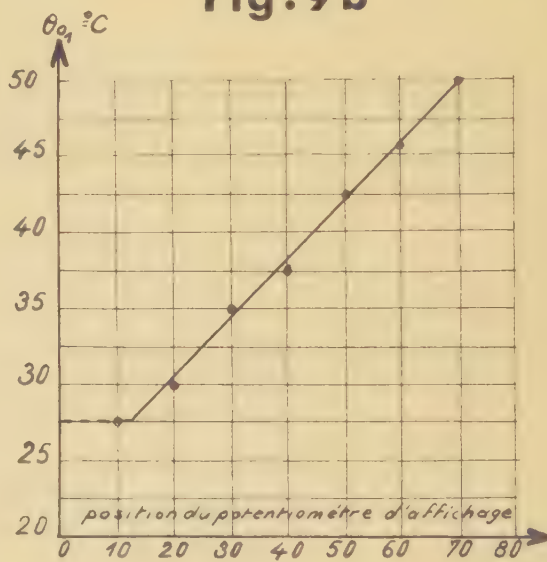


Fig. 9 b



Enceinte thermostatée

Fig. 10 a



Bloc de référence

Fig. 10 b

Bloc diagramme

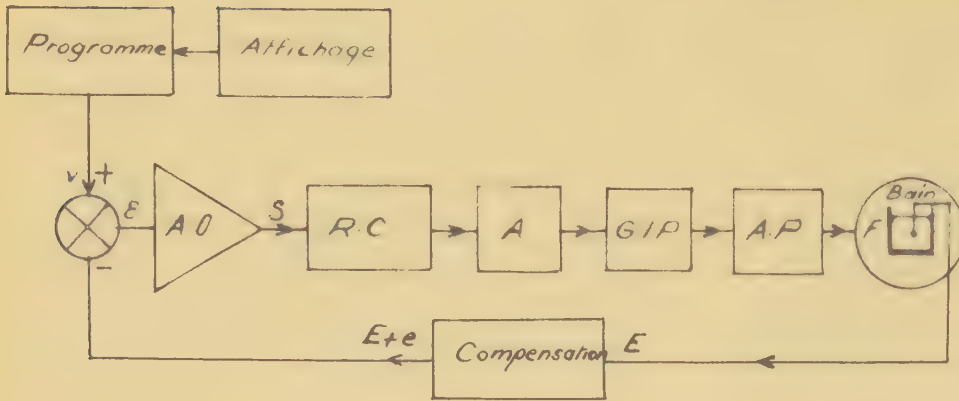


Fig.11

Schéma de montage de la chaîne électronique

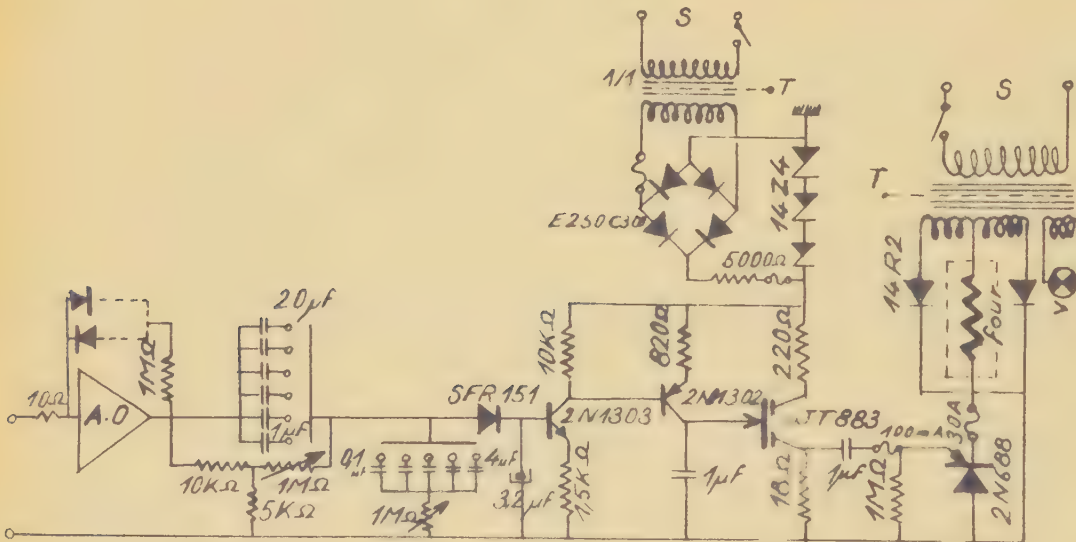


Fig. 12

La vitesse d'établissement du gradient est de 20 °C/heure. Les résistances chauffantes sont constituées par des éléments de chauffage « micafer » de 500 Ω . Ce dispositif a été reconnu suffisamment stable pour ne pas nécessiter l'emploi d'une érgulation.

f) ETALONNAGE DES RÉGULATIONS.

Bloc de mesure. Nous avons tracé la courbe de température du bloc en fonction de la position du potentiomètre d'affichage, on obtient une droite aux erreurs expérimentales près (fig. 9 a). Nous avons enregistré au SEFRAM, la courbe de montée en température, la stabilisation et la descente en température du bloc pour plusieurs affichages (fig. 9 b). La stabilité excellente, est de l'ordre de $\pm \frac{1}{20}$ de degré sous vide. On obtient la stabilisation au bout de deux heures environ quelque soit l'affichage, le temps de descente est de l'ordre de quatre heures et varie avec l'affichage, il croît lorsque la consigne de température s'élève.

On a vérifié également que l'établissement d'un gradient thermique avait une influence transitoire négligeable tant qu'il ne dépasse pas une vingtaine de degrés, ce qui est réalisé ici.

Blocs de référence. Les courbes d'étalonnage donnent également des droites pour l'enceinte thermostatée fixe (fig. 10 a) et pour le bloc de référence amovible (fig. 10 b).

L'enregistrement du courant galvanométrique d'une méthode de mesure potentiométrique, a montré que la température des blocs de référence est stable à $\pm 6/100$ de degrés.

1.3.3.2 - Détecteur à thermocouple - Régulation du four de vaporisation.

Pour permettre de régler la vitesse de vaporisation de façon convenable et pour avoir une vaporisation linéaire en fonction du temps, il est nécessaire d'avoir une régulation de température du bain. Pour des raisons d'encombrement, d'inertie et de température, seul un capteur thermoélectrique permet une telle régulation. Nous avons essayé une régulation par thermistance, elle introduisait des inerties thermiques trop grandes donc des fluctuations importantes de la température, de plus un tel capteur ne peut être mis directement dans le bain à cause de son volume.

Les récents travaux effectués dans notre laboratoire à ce sujet (23) nous ont permis d'utiliser une régulation employant un détecteur thermoélectrique.

a) BLOC DIAGRAMME FONCTIONNEL.

Figure 11. L'écart Σ entre la force électromotrice thermoélectrique du capteur placé dans le bain même de vaporisation et la tension fournie par l'unité d'affichage (fig. 2 - [1]) est traité par un amplificateur opérationnel (fig. 2 - [2]). La tension de sortie S de ce dernier est appliquée à un réseau correcteur (fig. 2 - [3]) combinant une avance de phase et un contrôle intégral, tous deux variables.

L'affaiblissement du signal est compensé par un amplificateur qui pilote un générateur d'impulsions de phase commandant l'étagé de puissance (fig. 2 - [4]).

b) RÉALISATION - SCHÉMA DE LA CHAÎNE ÉLECTRONIQUE.

Figure 12.

Affichage : L'unité d'affichage est réalisée de telle manière qu'elle puisse délivrer une tension variable de 0 à 111, 10 mV par saut de 100 μ V, ce qui est suffisant dans le cas d'un capteur Pt - Pt Rh 10 %. La température variant alors sensiblement de 5° en 5°. Nous ne réaliserons pas de compensation de soudure froide, celle-ci étant placée dans une enceinte régulée à une température connue, il suffira d'en tenir compte à l'affichage. L'unité est alimentée par une batterie de 2 V, stabilisée et, étalonnée, par un circuit de tarage comprenant un élément étalon (1,0189 V).

Capteur : Du fait de la très faible inertie du four et après divers essais de positionnement du détecteur, nous avons été contraint de le placer dans le bain de vaporisation, protégé par une gaine bifilaire d'alumine de faible diamètre pour éviter la corrosion. C'est ainsi réellement la température du bain qui est stabilisée et le réseau correcteur permet de se maintenir au-delà des « oscillations » (fig. 3 et 4).

De nombreux ennuis ont eu pour origine la fragilisation de la canne d'alumine ($\varnothing$ 1 mm) après plusieurs cycles thermiques nous obligeant à des remplacements fréquents. Une autre cause de remplacement est la friabilité du ciment d'alumine isolant le couple du bain, friabilité causée également par les chocs thermiques successifs, aussi nous avons dû faire appel à une double gaine, l'une à bout vitrifiée au chalumeau, à un trou, mise à demeure dans le bain et recevant la canne bifilaire et son couple. Ce système permet de placer ou de retirer le couple aisément pour effectuer les recharges du creuset et les nettoyages sans risque de bris ou de détérioration.

Amplificateur opérationnel : Celui utilisé est une unité FAIRCHILD, type A006 possédant un gain en boucle ouverte de 5×10^7 et une dérive maximale de $0,5 \mu V/^{\circ}C$.

Étage de puissance : L'alimentation du four est constituée par un montage redresseur double alternance contrôlé par un transistor thyatron commandé par l'étage précédent.

c) RÉGLAGES ET POSSIBILITÉS.

Nous avons réglé l'action proportionnelle et le réseau correcteur pour obtenir l'amortissement critique, l'erreur de trainage ramenée à l'entrée est de l'ordre de $50 \mu V$, elle est due à l'importance de l'action intégrale. Cette erreur n'a aucun effet sur la stabilisation.

Les différents essais effectués nous donnent une stabilisation parfaite. Un enregistrement au galvanomètre à suiveur de spot SEFRAM, cal. $500 \mu V$ pour 250 mm soit $2 \mu V/mm$ montre des oscillations aléatoires d'amplitude $1/2$ mm soit $1 \mu V$.

La température peut être ainsi stabilisée à $\pm 4/100$ de degré de façon permanente. Nous avons également étudié les réactions du four à l'affichage d'échelons de $200 \mu V$, successifs, nos résultats sont représentés (fig. 13 a) vitesse de déroulement de 6 mm/mn.

Calibre 10 mV/250 mm.

Enregistreur SEFRAM (fig. 2 - [5]).

La courbe montre une constante de temps à la montée inférieure à 6 mn pour 260° , la constante de temps à la descente est beaucoup plus importante de l'ordre de 40 mn.

Ces mêmes enregistrements montrent que l'amortissement critique est atteint.

Nous avons testé cette régulation en vaporisant sur le quartz piézoélectrique constituant notre détecteur d'épaisseur (cf. 1.-3.-4.) et nous avons enregistré la variation de fréquence en fonction du temps pour plusieurs affichages (fig. 13 b - c) nous avons pu constater que la masse déposée par unité de temps est constante, par la linéarité de l'enregistrement (fig. 13 b).

De plus on constate que la diminution de l'affichage (fig. 13 c) de $200 \mu V$ provoque pour une température voisine de $580^{\circ}C$ une diminution de la vitesse de vaporisation (en Hz/mn) de l'ordre de 2,5 fois moins, ceci avec l'antimoine,

$$\frac{970}{420} \cong \frac{420}{167} \cong 2,5.$$
 Le coude que l'on observe aux changements de pente est dû à l'inertie thermique du four qui introduit une constante de temps de l'ordre de 1 mn, résultat en bon accord avec ce que nous avons déjà constaté (fig. 13 a).

Nous avons ainsi la possibilité de régler à volonté la vitesse d'évaporation.

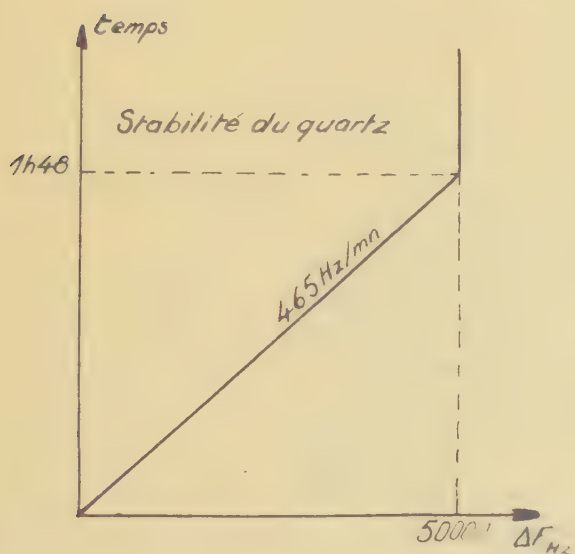
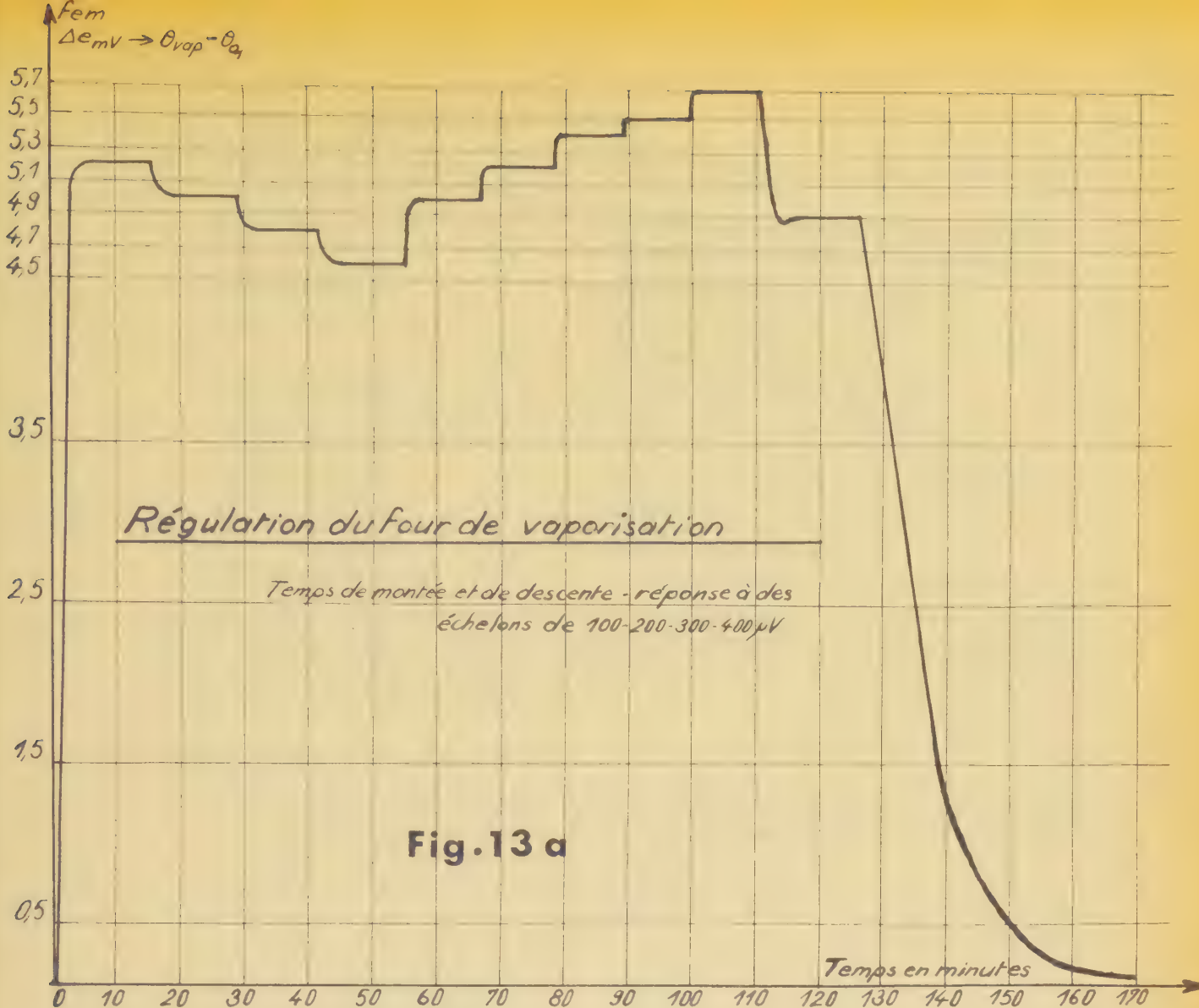


Fig.13 b

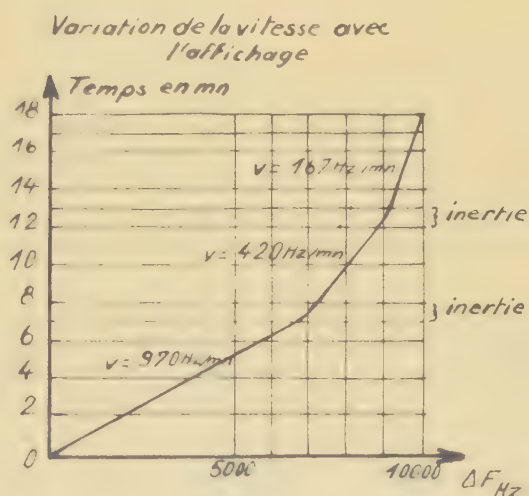


Fig.13 c

1.3.4 - MESURE DE L'ÉPAISSEUR DES LAMES.

Une étude des multiples méthodes existantes (16,24-33) dont on peut résumer ainsi, la technique et la précision :

- | | |
|--|---|
| — Microbalance. | — 25 à 50 % d'erreur dans le domaine d'épaisseur étudié (matériel étudié en laboratoire). |
| — Radioactivité. | — Onéreux - précautions spéciales. |
| — Franges d'interférences. | — Peu souple d'emploi.
Précision 20 Å au mieux. |
| — Microscopie électronique. | — Précision des résultats 10 à 20 %. |
| — Calcul suivant les conditions d'évaporation. | — Complexe, nombreuses difficultés. |
| — Détecteur résistif. | — Peu précis car dépend de l'épaisseur et de la température. |
| — Jauge à ionisation. | — Mesure très aléatoire. |
| — Quartz piézoélectrique. | — Précision excellente ± 1 Å au maximum. |

montre que seule cette dernière méthode présente une grande précision. De plus elle est la seule utilisable pour une mesure continue par enregistrement de l'épaisseur massique de la lame métallique déposée. L'étude (14) effectuée à ce sujet nous a permis de mettre au point cette méthode dans notre cas particulier.

1.3.4.1 - Principe et bloc diagramme.

Principe. La vaporisation sur un quartz piézoélectrique entraîne une variation de fréquence, fonction linéaire de la surcharge reçue par unité de surface, tout au moins dans le domaine qui nous intéresse.

$$\frac{dF}{F_0} = \frac{S}{M_0} \cdot g \cdot e = \frac{S}{M_0} \cdot m$$

S - surface du quartz.

M₀ - masse du quartz.

g - masse spécifique du métal vaporisé.

e - épaisseur de la couche vaporisée.

F₀ - fréquence fondamentale du quartz.

dF - variation de fréquence.

m - masse vaporisée par unité de surface.

On remarque que le détecteur est d'autant plus sensible que la fréquence F₀ est élevée. Cependant un quartz de masse élevée et par suite de basse fréquence permet une masse déposée plus importante avant apparition de la zone de non linéarité. De plus un quartz de fréquence élevée est très sensible aux variations de température. Un compromis entre ces différents arguments a dirigé notre choix vers un quartz de 5 MHz.

Ce quartz effectue des vibrations de cisaillement en épaisseur, il est donc monté entre deux lamelles métalliques dont l'une percée, définit la surface de la couche vaporisée. Placé dans une enceinte fermée formant blindage en bon contact thermique avec la masse métallique de l'appareil sa température en régime permanent est constante.

Le quartz placé sous le bloc de mesure, à proximité de la lame support est isolé électriquement et thermiquement du bloc (fig. 6 bis).

La distance de la lame support à la source de vaporisation est de 184 mm et celle du quartz à la source de vaporisation est de 164 mm, on a donc :

$$\frac{m_L}{m_Q} = \left[\frac{H_Q}{H_L} \right]^2 = \frac{e_L}{e_Q}$$

d'où $e_L \neq 0,792 e_Q$

H_Q distance source quartz
 H_L distance source lame
 m_L masse vaporisée sur la lame
 m_Q masse vaporisée sur le quartz
 e_L épaisseur de la couche sur la lame
 e_Q épaisseur de la couche sur le quartz.

Bloc diagramme (fig. 14). Le transducteur est constitué par un oscillateur à quartz. Un émetteur suiveur présente la propriété particulière de posséder une impédance d'entrée négative entre deux fréquences F_1 et F_2 . Si l'on connecte un quartz à l'entrée d'un tel montage l'ensemble va osciller sur une fréquence fonction de celle du quartz et de la capacité de l'émetteur suiveur. Nous avons choisi un transistor 2 N 1 309 pour lequel $F_1 < 5 \text{ MHz} < F_2$.

La liaison quartz - oscillateur ayant une influence sur cette fréquence, on la réduit en plaçant l'oscillateur dans la cloche de vaporisation. Sous vide la dissipation thermique du transistor étant réduite, la faible tension d'alimentation a nécessité l'adjonction d'un amplificateur accordé pour attaquer le fréquencemètre enregistreur.

Un fréquencemètre enregistreur « Schomandl » permet d'enregistrer la fréquence du battement, résultat de la comparaison de la fréquence du quartz et d'une fréquence de référence (fig. 1 - [7]-[8]).

Cet appareil comportant :

- un réglage de bande,
- un filtre à l'entrée suivant la bande,
- un affichage de la fréquence de référence F_0 par décades de 100 Hz à 10 MHz et en continu de 0 à 100 Hz (fig. 1 - [7]),
- 6 vitesses d'enregistrement :

20 mm/h	-	20 mm/mn
60 mm/h	-	60 mm/mn
120 mm/h	-	120 mm/mn

assure une grande fiabilité de mesure et une excellente précision.

1.3.4.2 - Réalisation - Etalonnage - Performances.

Réalisation (fig. 15). Pour répondre aux exigences du système quartz-oscillateur nous avons dû opérer une sélection stricte des transistors, le blindage des différentes parties s'est relevé nécessaire et, l'amplificateur a été placé au dehors de l'enceinte à vide.

Stabilité. Nous avons étudié la stabilité du quartz sous vide. Après un temps de stabilisation thermique et pendant 6 heures nous avons constaté que les oscillations aléatoires de fréquence étaient de 2 Hz maximum, avec la synchronisation automatique du pilote, cette fonction étant génératrice de perturbations ; la stabilité de cet appareillage s'est avérée excellente.

Etalonnage - Performances. A une variation de fréquence de 1 Hz correspond un dépôt de masse.

$$\frac{dF}{F_0} = \frac{S}{M_0} \quad m_Q = \frac{S}{M_0} \text{ de}$$

d - masse volumique du métal vaporisé.

Mesure d'épaisseur - Bloc diagramme fonctionnel

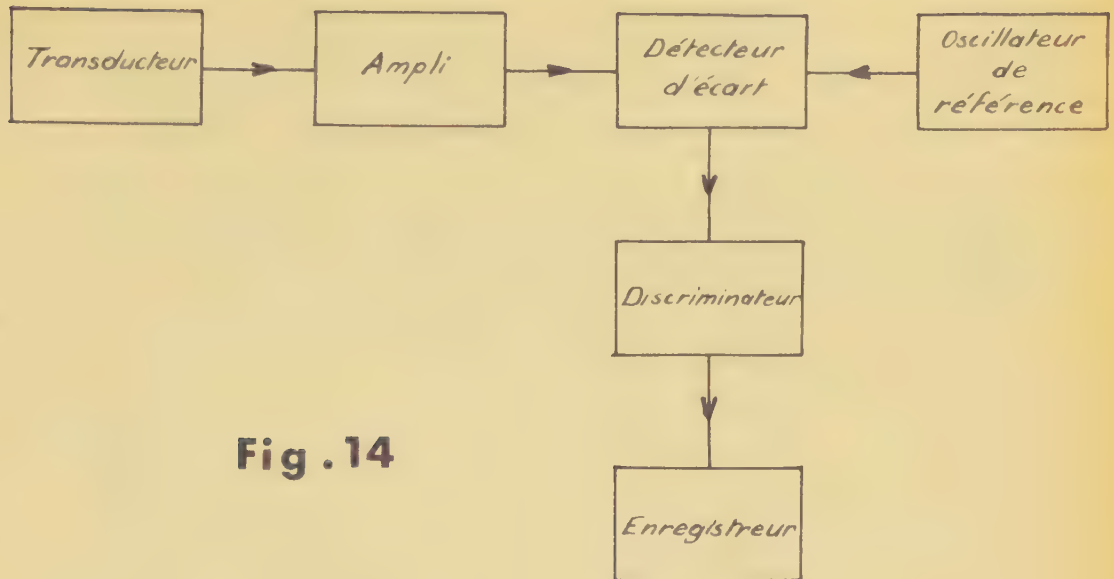


Fig. 14

Schéma électronique

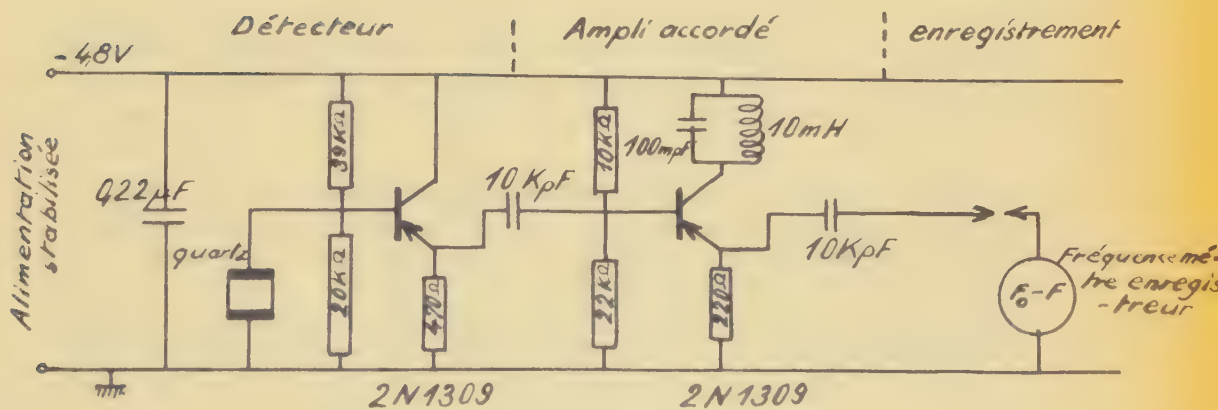


Fig. 15

$$\begin{aligned} Mo &= 0,15 \text{ g} \\ S &= 1,8 \text{ cm}^2 \\ Fo &= 5 \times 10^6 \text{ Hz} \end{aligned}$$

$$m_Q = \frac{1 \times 0,15}{5 \times 10^6 \times 1,8} = 0,017 \mu \text{ g/cm}^2/\text{Hz}$$

et sur la lame $m_L = 0,792 \times 0,017 = 0,0135 \mu \text{ g/cm}^2/\text{Hz}$

Ce résultat est indépendant du matériau utilisé.

Etant donné l'incertitude de $\pm 2 \text{ Hz}$, la masse déposée par unité de surface doit pouvoir être connue, quelque soit le métal, à $0,027 \mu \text{ g/cm}^2$. En fait, dès que l'on vaporise un métal, pour suivre continuellement la croissance de l'épaisseur de 0 à 10 000 Å, on doit choisir la sensibilité 20 KHz pour toute l'échelle de

l'enregistreur, à savoir 70 mm. Si l'on pense pouvoir apprécier $\frac{1}{4}$ mm on a une incertitude de

$$\pm \frac{20\,000}{280} \cong \pm 70 \text{ Hz} \text{ soit } \pm 0,95 \mu \text{ g/cm}^2 \text{ pour ce calibre.}$$

Ceci nous donne pour les métaux que nous avons étudiés :

Bismuth : $d = 9,7814 \text{ g/cm}^3$ (vaporisé sous vide)

$$m = de \quad e = \frac{m}{d} = \frac{0,95}{9,7814} \cong 0,0975 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

l'épaisseur pour le bismuth est donc connue à $\pm 10 \text{ Å}$.

Antimoine : $d = 6,618 \text{ g/cm}^3$ (vaporisé sous vide)

$$e = \frac{0,95}{6,618} \cong 0,143 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

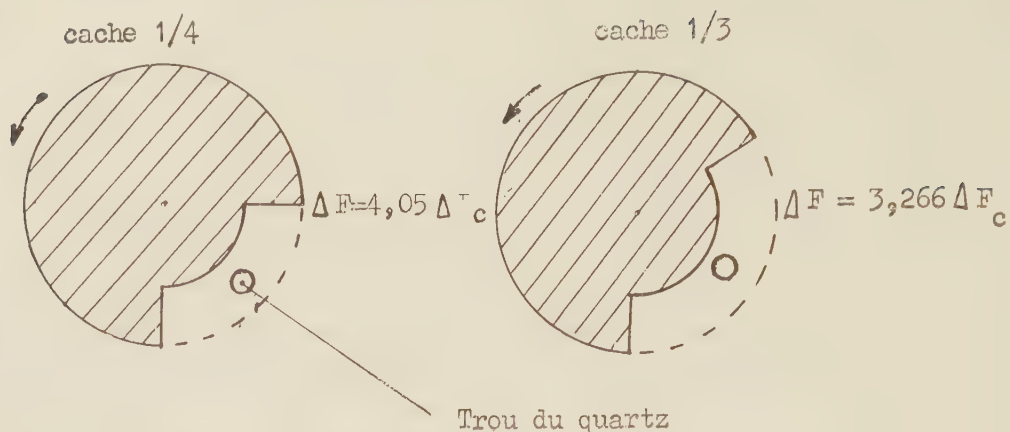
l'épaisseur pour l'antimoine est connue à $\pm 15 \text{ Å}$, ces précisions ont toujours été largement suffisantes pour nos travaux mais, de toute façon on peut accroître la précision en prenant un calibre plus faible en début de vaporisation jusqu'à ce que l'erreur relative soit acceptable (jusqu'à 500 Hz de largeur de bande on a e à $\pm 0,41 \text{ Å}$).

Choppeur. Le quartz piézo-électrique ne peut plus osciller correctement au-delà d'une surcharge maxima par unité de surface, le problème a été résolu en réduisant le temps d'exposition du quartz pendant la vaporisation à l'aide d'un choppeur mécanique. Le choppeur est constitué par un disque convenablement découpé, entraîné par un moteur synchrone à la vitesse de un tour/minute, le tout sous vide. On peut ainsi réduire le temps d'exposition du quartz à une fraction quelconque du temps de formation de la lame dans la mesure où la précision reste acceptable.

Nous avons étalonné ce dispositif par le moyen suivant :

« nous avons vaporisé à vitesse constante un métal et nous avons enregistré les variations de fréquence, recevant dans un premier temps le flux continu puis le flux choppé, les rapports de variations de fréquence, nous donnent le terme multiplicatif ζ à utiliser. Cet artifice n'a été utilisé que pour le bismuth, du fait de sa masse spécifique élevée, la saturation du quartz est atteinte avant la fin de l'expérience. »

Disposition des caches et terme correctif.



ΔF_c = variation de fréquence avec cache,

ΔF = variation de fréquence sans cache (réelle).

Ce sont des raisons de dissipation qui nous ont amené à choisir un moteur synchrone démultiplié, le cache tournant alors à un tour par minute ; pour des faibles vitesses de vaporisation, les temps morts de variation de fréquence du quartz ne sont pas perceptibles sur l'enregistrement.

A partir d'une vitesse de $420 \text{ \AA}/\text{mn}$ pour le bismuth, l'enregistrement accuse très nettement l'effet du choppeur et, il est nécessaire d'en tenir compte pour déterminer l'épaisseur déposée.

REMARQUE :

Pour éviter les innombrables interactions des différents circuits les uns sur les autres, nous avons isolé électriquement les différents organes de notre appareillage par des transformateurs.

CHAPITRE II

Conduite expérimentale d'une mesure.

II.1 - TECHNIQUE OPÉRATOIRE.

II.1.1 - CONDUITE DE LA MESURE.

Après avoir nettoyé convenablement le support à l'acide nitrique, puis à l'acétone, un préchauffage sous vide permet d'effectuer un dégazage.

La température du support θ_s étant fixée par la régulation thermique du bloc de mesure, on établit et l'on règle le gradient thermique, on enregistre successivement au graphispot « SEFRAM » la température du bloc et la différence de température ΔT pour s'assurer de leur stabilité.

Avant chaque essai on renouvelle le bain en rechargeant le creuset avec le métal à vaporiser, et, en remplaçant le couple de régulation. Après mise sous vide secondaire et contrôle de ce dernier, on met en fonctionnement le détecteur d'épaisseur à quartz, la fréquence de l'oscillateur de référence est réglée pour un battement nul avec la fréquence fondamentale du quartz F_0 , ($\Delta F = 0$) ; l'enregistrement de ΔF se fait alors à vitesse réduite et à sensibilité maximale ± 10 Hz.

On règle la température du bain pour avoir une très faible vitesse de vaporisation. Du fait du rayonnement, une perturbation thermique transitoire apparaît sur le bloc. L'appareil évolue très rapidement vers un nouvel équilibre thermique caractérisé par :

$$\theta_s = \text{constante}$$

$$\Delta T = \text{constante}$$

$$\Delta F = \text{constante}$$

$$\theta_{\text{vap}} = \text{constante} = \text{température du bain de vaporisation.}$$

On règle alors la vitesse de vaporisation pour l'essai envisagé en réalisant les opérations suivantes. On choisit la sensibilité en fréquence de l'enregistreur en fonction de l'épaisseur maximale de la lame prévue puis, on ouvre le cache global, le cache du support étant maintenu fermé. Le choppeur ne tourne pas et reste en position ouverte. En réglant la température du bain de vaporisation, on ajuste la vitesse de vaporisation à la valeur choisie, contrôlée par l'enregistrement $\Delta F = F(t)$, puis, on referme le cache global. On réalise de nouveau le battement nul, on note la fréquence initiale et on décale l'origine de l'enregistrement dans le sens convenable.

On contrôle l'étalonnage du pont AOIP en effectuant les branchements conformément au schéma figure 7. Les mesures au cours d'une expérience comportent : l'enregistrement de la température du bain de vaporisation, l'enregistrement $\Delta F = F(t)$ et les mesures au pont des variables θ_s - ΔT - ΔE , et, ΔU tension aux bornes d'une résistance connue dans laquelle peut débiter à intervalles de temps réguliers, le générateur thermoélectrique ; la lame vaporisée constituant un élément de la chaîne. De cette mesure on déduit la résistance électrique de la lame. On mesure également les températures des deux cellules, et les températures des blocs de référence, quatre fois au cours d'une expérience, pour s'assurer de leur stabilité.

Les mesures de ΔT et ΔE se font toutes les minutes en début d'expérience et peuvent être espacées suivant les conditions. La manipulation prend fin, par fermeture du cache global, lorsque la force électromotrice thermoélectrique devient stable, la vaporisation est alors arrêtée et l'on peut faire ainsi, sur la lame formée, diverses études et en particulier celle du coefficient de température de α , coefficient Seebeck de la lame métallique mince.

La température à laquelle est stabilisé le bloc de mesure, réalise un traitement thermique continu au cours du dépôt.

II.1.2 - DETERMINATION MATHEMATIQUE.

II.1.2.1 - Dénomination des mesures effectuées.

- soit Δe , la force électromotrice du couple chromel-alumel mesurant la différence de température entre les jonctions A et B de la lame vaporisée, et, des électrodes d'argent,
- soit Δe_A , la force électromotrice du couple chromel-alumel mesurant la température de la jonction A.
- soit Δe_B , la force électromotrice du couple chromel-alumel mesurant la température de la jonction B,
- soit Δe_{01} , la force électromotrice du couple chromel-alumel mesurant la différence de température entre le bloc de référence amovible et la masse de laiton contenant le thermomètre au $1/20^\circ$,
- soit Δe_{001} , la force électromotrice du couple chromel-alumel mesurant la différence de température entre l'enceinte thermostabilisée fixe et le bloc de référence amovible,
- soit θ_A , la température ambiante mesurée au thermomètre au $1/20$ de degré,
- soit Δe_{vap} , la force électromotrice du couple platine-platine rhodié à 10 % mesurant la température du bain de vaporisation,
- soit ΔE , la force électromotrice de la lame vaporisée,
- soit ΔU , la tension aux bornes de la résistance de charge (mesure de r),
- soit ΔF_c , la variation de la fréquence du quartz, de mesure de l'épaisseur en fonction du temps,
- soit t , le temps mesuré au chronomètre.

II.1.2.2 - Calcul :

- le gradient thermique ΔT est donné par la mesure de Δe , compte tenu des corrections thermiques habituelles,
- coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique,

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

- calcul de la résistance de la lame
la lame formée débitant dans une résistance connue (boîte AOIP) résistance $R = 20 \Omega$ (0,2 %); la chute de tension aux bornes de cette résistance mesurée au pont potentiométrique est ΔU

$$\text{On a : } \Delta E - ri = \Delta U$$

i courant traversant la résistance R et la lame,

r résistance de la lame (résistance interne du générateur) de plus $\Delta U = Ri$, d'où

$$i = \frac{\Delta U}{R} \text{ et par suite}$$

$$r = \frac{\Delta E - \Delta U}{\Delta U} \times R$$

Connaissant r à chaque instant la résistivité est alors calculée en fonction de l'épaisseur de la lame, les dimensions indépendantes étant

L = longueur de lame = 50 mm,

l = largeur = 10 mm.

— Soit θ_{01} la température du bloc de référence amovible.

Δe_{01} , donne à l'aide d'une table l'écart entre le bloc et la température ambiante il suffit alors d'ajouter cet écart de température

$\Delta \theta_{(A-01)}$ à θ_A pour obtenir la température du bloc $\theta_{01} = \Delta \theta_{(A-01)} + \theta_A$ (opération algébrique).

— Soit θ_0 la température de l'enceinte thermostatée.

Δe_{001} donne l'écart à l'aide d'une table entre θ_{01} et θ_0 température de référence des couples de mesures, il suffit d'ajouter algébriquement cet écart $\Delta \theta_{(01-0)}$ à θ_{01} , soit, température de l'enceinte thermorégulée fixe $\theta_0 = \Delta \theta_{(01-0)} + \theta_{01}$

— Soit θ_{SA} la température de la soudure A

Δe_A donne l'écart avec θ_0 , il faut ajouter algébriquement cet écart $\Delta \theta_{(SA-0)}$ à θ_0

$$\theta_{SA} = \Delta \theta_{(SA-0)} + \theta_0$$

— Soit θ_{SB} la température de la soudure B : de façon identique on a :

$$\theta_{SB} = \Delta \theta_{(SB-0)} + \theta_0$$

— Soit θ_s la température du support de la lame, nous prenons la moyenne des températures θ_{SA} et θ_{SB}

$$\theta_s = \frac{\theta_{SA} + \theta_{SB}}{2}$$

— Soit θ_{vap} la température du bain de vaporisation Δe_{vap} donne l'écart entre le bain et le bloc de référence amovible dont il suffit d'ajouter algébriquement cet écart $\Delta \theta_{(vap-01)}$ à θ_{01}

$$\theta_{vap} = \Delta \theta_{(vap-01)} + \theta_{01}$$

— Soit e_t l'épaisseur de la lame à l'instant t :

l'enregistrement donne $\Delta' F_c$ en fonction du temps. En fonction de la présence ou non du choppeur on multiplie ce terme par z .

$$\text{(cf. 1-2-4-2) cache } \frac{1}{4}, z = 4,05,$$

$$\text{cache } \frac{1}{3}, z = 3,266,$$

$$\Delta' F = z \cdot \Delta' F_c$$

l'enregistrement est linéaire confirmant la stabilité de la vaporisation durant l'expérience, la variation totale de fréquence entre l'ouverture et la fermeture du cache est $\Delta' F (t_o - t_f)$. A l'instant t on a :

$$\Delta' F_t = \frac{\Delta' F (t_o - t_f)}{t_f - t_o} \times (t - t_o) =$$

$$\frac{\Delta' F (t_o - t_f)}{t_f} \times t \text{ en choisissant } t_o = 0.$$

Une variation de fréquence de 1 Hz correspondant à une surcharge de $0,0135 \mu\text{g/cm}^2$ sur la lame, la masse déposée par unité de surface (cF. 1-2-4-2) est $m_t = \Delta' F_t \times m_1 = 0,0135 \Delta' F_t$, l'épaisseur massique est alors

$$e_t = \frac{m}{d} = \frac{0,0135 \times \Delta' F_t^{\text{Hz}} \times 10^{-6}}{d \text{ g/cm}^3} \text{ en cm}$$

en angström

$$e_{t \text{ Å}} = \frac{1,35 \Delta' F_t^{\text{Hz}}}{d \text{ g/cm}^3} = K \Delta' F_t^{\text{Hz}}$$

$$\text{Pour le bismuth, } K_{\text{Bi}} = \frac{1,35}{9,7814} = 0,138 \text{ Å /Hz}$$

$$\text{Pour l'antimoine, } K_{\text{Sb}} = \frac{1,35}{6,618} = 0,204 \text{ Å /Hz}$$

II.2 - ETALONNAGE DE L'APPAREIL.

Pour vérifier le bon fonctionnement du bloc de mesure et déceler les forces électromotrices parasites éventuelles, nous avons d'abord remplacé la lame à vaporiser par un fil d'argent de même pureté que le métal constituant les électrodes.

Nous avons vérifiés en faisant croître ΔT de 0 à 20° que nous n'avons aucune force électromotrice donc, qu'aucune force électromotrice parasite n'existe dans le circuit électrique du bloc.

Nous avons testé l'ensemble bloc de mesure, bloc de référence, pont de mesure. Nous nous sommes alors aperçus qu'il existe en permanence une force électromotrice $\Delta e_{(B-A)}$ de 35 μV en l'absence, même, de tout gradient thermique entre les cellules. Pour en déterminer l'origine nous remplaçons le pont constitué par le fil d'argent précédent par un pont en platine rhodié à 10 % constituant, avec deux fils de platine, un couple dont les jonctions étaient soudées sur les électrodes d'argent.

Nous avons alors constaté que lorsqu'aucun gradient n'est appliqué (le couple platine-platine rhodié donne $\Delta e_{(B-A)} = 0$), le couple chromel-alumel de mesure de gradient thermique présente une force électromotrice parasite de 35 μV indépendante du gradient thermique ΔT et des autres paramètres ambiants.

Cette force électromotrice parasite ne gênant en aucune façon la mesure et, n'affectant pas la précision, nous l'avons admise, sa recherche s'avérant très longue et délicate ; nous en avons tenu compte dans la suite des essais.

Nous avons remplacé la lame vaporisée par un fil de constantan et nous avons étudié le pouvoir thermoélectrique du constantan, par rapport à l'argent, en fonction du gradient thermique de 5 à 20°, nous n'avons trouvé aucune variation. Puis nous l'avons étudié en fonction de la température du support, nous avons trouvé les résultats suivants :

- 1) $\theta_s = 52^\circ \alpha_{\text{Cst/Ag}} = -45,4 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 2) $\theta_s = 73^\circ \alpha_{\text{Cst/Ag}} = -48,1 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 3) $\theta_s = 94^\circ \alpha_{\text{Cst/Ag}} = -50,2 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$

La littérature (39) donne les résultats suivants pour ces températures :

- 1) $\alpha_{\text{Cst/Ag}} = -45,855 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 2) $\alpha_{\text{Cst/Ag}} = -47,925 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 3) $\alpha_{\text{Cst/Ag}} = -50,035 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$

Erreur commise sur $\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T}$, les *f.e.m.* sont mesurées au pont à $1 \mu \text{ V}$ près donc $\Delta(\Delta E) = 1$.

Pour les couples chromel-alumel la force électromotrice thermoélectrique est $40 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$,
 $\Delta(\Delta T) = \frac{1}{40} = 0,025^\circ\text{C}$.

Pour l'essai 1 : $\Delta T = 4^\circ$ $\Delta E = 181 \mu \text{ V}$

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{1}{181} + \frac{0,025}{4}$$

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = 1,2 \%$$

L'incertitude sur θ_s étant négligeable vis-à-vis de celle sur α , cette dernière doit être seule prise en considération. L'erreur est pour ce cas maximale puisque ΔE et ΔT sont minimum.

Nos résultats, compte-tenu de l'incertitude, sont alors :

- 1) à 52° , $-45,95 \mu \text{ V}/^\circ\text{C} < \alpha_{\text{Cst/Ag}} < -44,85 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 2) à 73° , $-48,68 \mu \text{ V}/^\circ\text{C} < \alpha_{\text{Cst/Ag}} < -47,52 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$
- 3) à 94° , $-50,80 \mu \text{ V}/^\circ\text{C} < \alpha_{\text{Cst/Ag}} < -49,60 \mu \text{ V}/^\circ\text{C}$

Les résultats de la littérature étant compris dans nos limites d'erreur, on peut considérer que notre appareillage est précis et, sa fidélité a été vérifiée tout au long des essais.

II.3 - PERFORMANCES.

Des résultats précédents il apparaît que :

- la température du bloc de mesure est stable à $\pm 5/100$ de degré,
- la température des blocs de référence est stable à $\pm 6/100$ de degré,
- la température ambiante est connue à $\pm 5/100$ de degré,
- la température du bain de vaporisation à $\pm 4/100$ de degré,

— la précision sur l'épaisseur des métaux évaporés, est fonction du calibre choisi mais de l'ordre de $\pm 30 \text{ \AA}$ pour 10 000 $\text{\AA}$ environ d'épaisseur totale, on peut descendre en diminuant le calibre pour les faibles épaisseurs à $\pm 0,276 \text{ \AA}$ d'épaisseur.

— ΔE est mesurée à $\pm 1 \mu V$

— ΔU est mesurée à $\pm 1 \mu V$

— Δe est mesurée à $\pm 1 \mu V$ d'où ΔT est connu à plus ou moins $0,025^\circ C$.

II.3.1 - PRECISION SUR α , COEFFICIENT SEEBECK MESURE.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta (\Delta E)}{\Delta E} + \frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T}$$

En général α est connu à 1 à 2 % près (voir II-2), la précision croît avec ΔE .

II.3.2 - PRECISION SUR LA RESISTANCE ELECTRIQUE r , CALCULEE.

$$r = \frac{\Delta E - \Delta U}{\Delta U} \times R$$

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta (\Delta E - \Delta U)}{\Delta E - \Delta U} - \frac{\delta (\Delta U)}{\Delta U} + \frac{\delta R}{R}$$

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta \Delta E - \delta \Delta U}{\Delta E - \Delta U} - \frac{\delta \Delta U}{\Delta U} + \frac{\delta R}{R}$$

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta \Delta E}{\Delta E - \Delta U} - \delta \Delta U \left(\frac{1}{(\Delta E - \Delta U)} + \frac{1}{\Delta U} \right) + \frac{\delta R}{R}$$

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\delta \Delta E}{\Delta E - \Delta U} - \delta \Delta U \frac{\Delta E}{(\Delta E - \Delta U) \Delta U} + \frac{\delta R}{R}$$

$/\Delta E/ > / \Delta U/$ si $\Delta E < 0$ et $\Delta U < 0$

$$\frac{\Delta r}{r} = - \frac{\Delta (\Delta E)}{\Delta E - \Delta U} - \Delta (\Delta U) \frac{\Delta E}{(\Delta E - \Delta U) \Delta U} + \frac{\Delta R}{R}$$

or $\Delta (\Delta E) = \Delta (\Delta U) = \pm 1 \mu V$

$$\frac{\Delta r}{r} = - \Delta (\Delta E) \left(\frac{\Delta E}{(\Delta E - \Delta U) \Delta U} + \frac{1}{\Delta E - \Delta U} \right) + \frac{\Delta R}{R}$$

$$\frac{\Delta r}{r} = - \frac{\Delta (\Delta E) (\Delta E + \Delta U)}{\Delta U (\Delta E - \Delta U)} + \frac{\Delta R}{R}$$

Exemple :

$$\frac{\Delta R}{R} = 0,2 \%, R = 20 \Omega, \Delta E = - 0,239 mV, \Delta U = - 0,033 mV$$

$$\frac{\Delta r}{r} = - 0,001 \left(\frac{- 0,239}{((- 0,239 + 0,033) (- 0,033)} + \frac{+ 1}{(- 0,239 + 0,033)} \right) + \frac{+ 0,2}{100}$$

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{0,2}{100} + 0,001 \frac{(0,239}{(0,203 \times 0,033} + \frac{1}{0,203})} =$$

$$\frac{\Delta r}{r} = 0,001 \frac{(0,239}{(0,0067} + \frac{1}{0,203)} + \frac{0,2}{100}$$

$$\frac{\Delta r}{r} = 0,0426, \text{ soit } \cong 5 \% ; \text{ donc } r \text{ est connu à } 5 \% \text{ près environ.}$$

II.3.3 - PRECISION SUR LA DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR.

Nous avons vu que nous pouvions mesurer la pente m de la droite $\Delta F = F(t)$, il suffit de calculer la correspondance en Å/mn pour pouvoir trouver l'épaisseur au temps t .

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta t}{t}$$
 l'erreur sur le temps est due à sa détermination graphique, avec une vitesse de déroulement de 120 mm/h, on peut apprécier la longueur à $\pm 1/2$ mm soit le temps à ± 15 secondes.

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta(\Delta' t)}{\Delta' t} + \frac{\Delta(\Delta' F)}{\Delta' F} \quad \left(m = \frac{\Delta' F}{\Delta' t} \right)$$

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta(\Delta' t)}{\Delta' t} + \frac{\Delta(\Delta' F)}{\Delta' F} + \frac{\Delta t}{t}$$

pour le calibre ± 10 KHz, le plus communément employé lors de nos mesures l'appréciation de $\pm 1/4$ mm sur un enregistrement de largeur 70 mm conduit à une erreur de 20 000

$\frac{280}{\pm 15 \text{ Å}} \cong \pm 70 \text{ Hz}$ sur ΔF , soit une erreur sur l'épaisseur de $\pm 10 \text{ Å}$ pour Bi et $\pm 15 \text{ Å}$ pour Sb.

Exemple :

$\Delta' t = 30 \text{ mn}$ $\Delta' F = 4\,500 \text{ Hz}$ $\Delta' F_c = 4,05 \Delta' F$ si on admet qu'il n'y a pas d'erreur sur le terme multiplicatif pour le bismuth $\Delta' F_c = 18\,225 \text{ Hz}$, $t = 1h$, $\Delta' e = m \Delta' t$
 $\Delta' e = 2\,515 \text{ Å}$ $e_{60} = 5\,030 \text{ Å}$

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{15}{1\,800} + \frac{70}{4\,500} + \frac{15}{3\,600} = \frac{45}{3\,600} + \frac{70}{4\,500} \cong 3 \%$$

On pourrait accroître cette précision en choisissant un calibre plus faible et en effectuant des décalages d'origine, mais, pour nos essais cette précision a été jugée suffisante.

En conclusion notre appareil permet sans la moindre difficulté de mettre en évidence toutes les variations, même les plus minimes, susceptibles d'intéresser le pouvoir thermo-électrique ou la résistance lorsque nous en faisons l'étude avec l'un des paramètres suivant :

- température du support,
- vitesse d'évaporation,
- épaisseur des lames,
- gradient thermique.

ou lorsque nous effectuons des traitements thermiques du type recuit, toutes ces données étant fixées et reproductibles avec une précision suffisante pour le domaine d'investigation choisi.

CHAPITRE III

Étude du pouvoir thermoélectrique et de la résistance de l'Antimoine et du Bismuth en lames minces obtenues par vaporisation

Parmi les métaux purs le bismuth et l'antimoine occupent une place privilégiée dans la série thermoélectrique de Becquerel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bi	Ni	Pt	Ag	Sn	Pb	Cu	Au	Zn	Fe	As	Sb

Cette série présente une particularité intéressante ; si l'on veut réaliser un couple présentant une force électromotrice thermoélectrique élevée, il faut choisir les deux métaux les plus éloignés possible dans cette série.

Le plomb, métal situé au milieu de la classification, est souvent utilisé comme métal de référence.

Le bismuth et l'antimoine, éléments extrêmes de la classification ont été très peu étudiés pour ce qui est de leur force électromotrice thermoélectrique à l'état de lames minces (1). Les métaux étudiés Al, Co, Cu, Ag donnent des résultats peu cohérents dans la littérature (2,8).

Nous avons donc été amenés à faire une étude de la variation de la force électromotrice en fonction de l'épaisseur des lames minces, d'abord pour l'antimoine, ensuite pour le bismuth. Nous nous sommes limités à ces deux corps privilégiés présentant des propriétés semi-conductrices intéressantes, du fait des nombreux paramètres dont nous devons étudier l'influence.

III.1 - ANTIMOINE.

III.1.1 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES BIBLIOGRAPHIQUES (référence 40).

DENSITÉ : $d = 6,618$ distillé sous vide (amorphe),
 $d = 6,22$ massif.

POINT DE FUSION : $630^{\circ}5$ (reste facilement en surfusion jusqu'à 624°).

POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE :

$\alpha_{Sb/Bi} = 100$ à $120 \mu V/^{\circ}C$ (massif) selon la littérature, la dernière valeur étant la plus souvent mentionnée, alors que $\alpha_{Bi/Ag} = -80 \mu V/^{\circ}C$ ce qui nous donne pour le couple Sb-Ag à l'état massif $\alpha_{Sb/Ag} = \alpha_{Sb/Bi} + \alpha_{Bi/Ag}$;
 $20 \mu V/^{\circ}C < \alpha_{Sb/Ag} < 40 \mu V/^{\circ}C$.

POIDS ATOMIQUE :

121,855 - numéro atomique 51 ; 1s² ; 2s² ; 2p⁶ ; 3s² ; 3p⁶ ; 3d¹⁰ ; 4s² ; 4p⁶ ; 4d¹⁰ ; 5s² ; 5p³.

TENSION DE VAPEUR :

C'est une indication précieuse pour fixer la température de vaporisation. Si l'on trace $\log P$ en fonction de l'inverse de la température en $^{\circ}\text{C}$, on trouve une droite, figure 16, l'axe des ordonnées est gradué en pressions et celui des abscisses en températures.

ORIGINE ET PURETÉ :

Le produit utilisé est un matériau de laboratoire dont nous avons fait l'analyse. L'analyse par spectrophotographie d'émission nous donne :

Na - traces

Fe - de l'ordre de 50 parties par million

Ca - faibles traces pouvant provenir de la pollution au cours des manipulations.

Le reste des éléments n'a pu être détecté par cette méthode, leurs concentrations sont donc inférieures à une partie par million. Ce matériau sous forme d'un échantillon obtenu par fusion présente un coefficient Seebeck de $29 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ à 25°C et un coefficient de température de $6 \times 10^{-2} \mu\text{V}/(^{\circ}\text{C})^2$.

RÉSEAU CRISTALLIN :

Système rhomboédrique

$$a = 4,4976 \pm 0,00018 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 57^{\circ}6'27'' \pm 19''$$

distance des plans III - $3,754 \text{ \AA}$.

Remarque : Il est diamagnétique et présente des propriétés photoélectriques intéressantes.

Influence énorme des impuretés sur les propriétés physiques.

III.1.2 - VARIATION DU COEFFICIENT DE SEEBECK ET DE LA RESISTANCE AVEC L'ÉPAISSEUR.

On effectue les mesures comme indiqué au II.1.1. et on conduit les calculs suivant II.1.2.

Nous voyons successivement l'influence des paramètres suivants : gradient thermique ΔT .

$$\text{Température du support } \theta_s = \frac{\theta_{SA} + \theta_{SB}}{2}$$

c'est la moyenne des températures des jonctions, lame vaporisée - électrodes d'argent.

— variation de la force électromotrice en fonction du gradient thermique pour l'épaisseur maxima des lames.

$$\Delta E = f(\Delta T)$$

III.1.2.1 - Paramètre ΔT , (gradient thermique).

Les conditions d'essais pour ces deux réseaux de trois courbes (fig. 18 a et b) sont les suivantes :

Courbe	$\theta_s \text{ } ^{\circ}\text{C}$	$V \text{ \AA}/\text{mn}$	$\Delta T \text{ } ^{\circ}\text{K}$
I	39,2	201	$5^{\circ} 5$
H	38,9	205	$9^{\circ} 9$
G	39,5	202	$20^{\circ} 7$

Tension de vapeur de l'antimoine

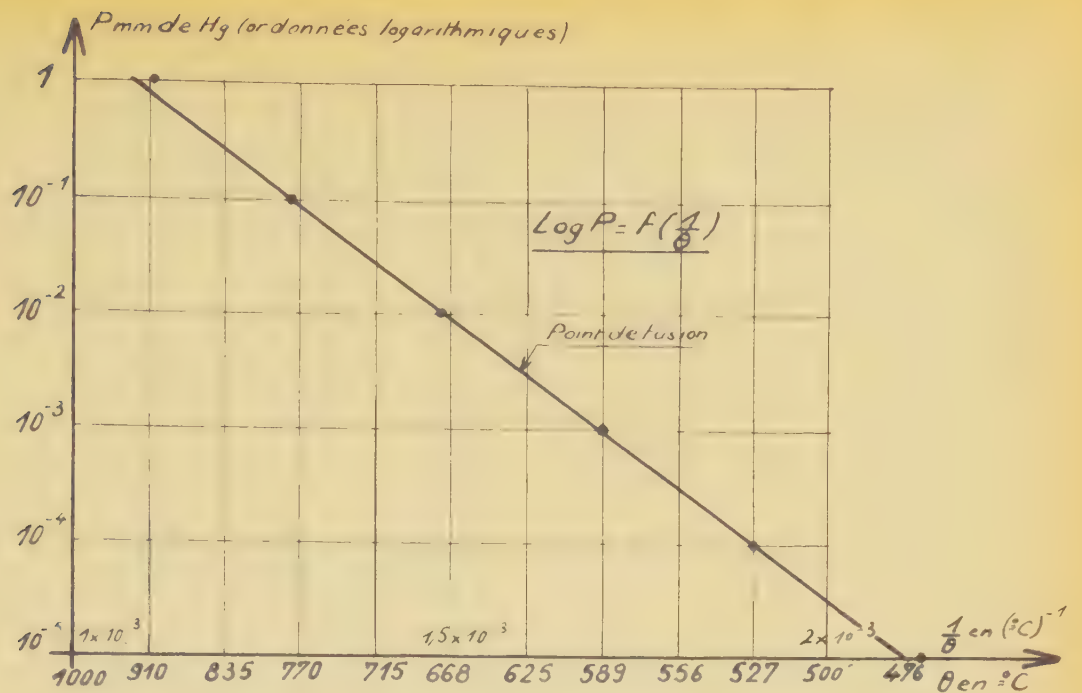


Fig. 16

Tension de vapeur du Bismuth

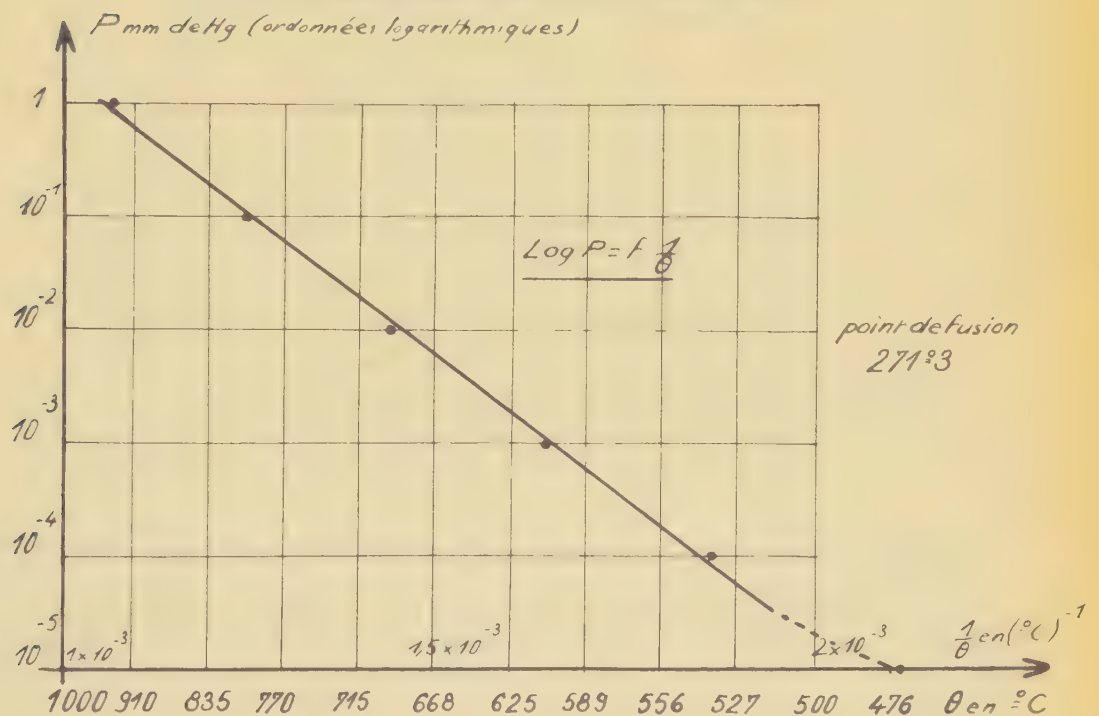


Fig. 17

III.1.2.2 - Paramètre θ_s (température du support).

On règle la température du support θ_s à l'aide de la régulation du bloc, on obtient les réseaux de courbes (fig. 19 a et b) avec les conditions suivantes :

Courbe	θ_s °C	V Å/mn	ΔT °K
J	83	211	9° 7
K	78	200	9° 6
L	63	194	9° 4
M	55	216	10° 5

III.1.2.3 - Variation de la force électromotrice en fonction du gradient thermique pour l'épaisseur maxima des lames.

En fin d'essai, vaporisation coupée, nous avons vérifié que le pouvoir thermoélectrique α reste constant lorsque ΔT varie, c'est-à-dire que $\Delta E = f(\Delta T)$ est une droite α en est la pente. En ce qui concerne r nous l'avons trouvé constant aux incertitudes d'expérience près, pour tous les essais, ce qui est normal et correspond aux propriétés à l'état massif.

Nous obtenons le réseau figure 20 avec les conditions suivantes :

Courbe	θ_s °C	V Å/mn	ΔT °K
J	83	211	9° 7
K	78	200	9° 6
L	63	194	9° 4
M	55	216	10° 5
H	38,9	205	9° 9

La figure 21 donne alors le pouvoir thermoélectrique en fonction de la température et permet de calculer le coefficient de température dans la partie rectiligne $B = 28 \times 10^{-2} \mu V/(\text{°C})^2$.

III.1.3 - INTERPRETATION DES RESULTATS - CONFRONTATION BIBLIOGRAPHIQUE.

On remarque après observation des courbes $r = f(e)$ qu'elles présentent une allure exponentielle. Aussi avons-nous essayé une transformation pouvant mettre en évidence ce

fait. Si l'on trace les courbes $\text{Log } r = F\left(\frac{I}{e}\right)$ on s'aperçoit que l'on obtient un réseau de

droites parallèles remplaçant avantageusement les figures 18 et 19 b (fig. 22), l'alignement des points est d'autant meilleur que e est élevé $e > 1100 \text{ Å}$ pour $e < 1100 \text{ Å}$, la précision bien inférieure explique la plus grande dispersion des points.

III.1.3.1 - Réseau de courbes 18 a-b, paramètre ΔT , (gradient thermique).

D'après les résultats de III.1.2.1 il semble que le pouvoir thermoélectrique de l'antimoine en film mince par rapport à l'argent, soit indépendant du gradient thermique appliqué (fig. 18 a). En effet, l'accroissement de ΔT , dans des proportions trop grandes, provoque un traitement thermique plus important à la jonction chaude qu'à la jonction froide, donc un réarrangement cristallin différent tout au long de la lame. L'accroissement du coefficient Seebeck pour des valeurs élevées du gradient, visible sur la figure 18 a, peut s'expliquer aisément par l'élévation en moyenne de la température de la lame, cumulant à la fois l'effet d'un traitement thermique (cf. figure 19 a) et l'accroissement du coefficient α avec la température (cf. figure 21). Cet aspect métallurgique de la formation des lames a été volontiers négligé par certains chercheurs. Nos résultats sembleraient rejoindre les constatations faites par quelques auteurs (1). Pour des épaisseurs inférieures à 5000 Å, on constate une variation de α avec l'épaisseur. Il existe une épaisseur massique (500 Å) pour laquelle des grains d'antimoine sont encore trop dispersés sur le support pour réaliser un conducteur, puis, le pouvoir thermoélectrique apparaît brusquement et atteint une valeur maximale située vers 750 Å. Ensuite il décroît lentement et tend vers une valeur stable d'autant plus éloignée semble-t-il que ΔT est faible, ou que la température du support est basse, effet similaire comme nous l'avons vu. Cette phase de diminution semble correspondre à un réarrangement des îlots de Sb. Interprétation en bon accord avec l'étude optique des couches de Sb (16). Ce réarrangement conduit à une modification de la structure annonciatrice d'une réorganisation cristalline (la valeur 750 Å est en accord avec (16). Nos essais montrent que :

- à l'état cristallin le pouvoir thermoélectrique serait inférieur à celui de l'état amorphe (faible épaisseur) ;
- les courbes de résistances montrent effectivement une structure lacunaire pour une épaisseur inférieure à 2500 Å, au-delà, la variation de r obéit

$$\rho l$$

$$s$$

sensiblement à la loi $r = \frac{\rho l}{s}$, nous préciserons plus loin leur forme.

Enfin les valeurs du pouvoir thermoélectrique de l'antimoine sont inférieures à celles fournies par la littérature pour l'état massif mais situées néanmoins dans la fourchette 20-40 $\mu V/^{\circ}C$.

III.1.3.2 - Réseau de courbes 19 (a-b) paramètre θ_s , (température du support).

Nous obtenons le même type de courbe que précédemment avec le même seuil de pouvoir thermoélectrique (fig 19 a).

Les maximum présentent cependant des aspects différents, la diminution de α se faisant pour des valeurs plus importantes de e de l'ordre de 2500 Å. On a un déplacement léger des maximum vers les fortes épaisseurs quand la température du support décroît.

Les courbes J, KetL présentent des anomalies, ce comportement peut s'expliquer par l'évolution de la structure provoquée par les traitements thermiques plus ou moins importants. Des auteurs l'ont étudiée et ont signalé diverses transformations structurales d'origine mécanique et thermique pour $75^{\circ} < \theta_s < 150^{\circ} C$, d'après ces auteurs l'arrangement serait perturbé et l'on retrouverait l'état amorphe des couches minces (34,35). Le phénomène commence à se faire sentir vers 65° pour une épaisseur de l'ordre de 4750 Å. Les lames métalliques pour des températures de cet ordre montrent une tendance à se détacher du support (surface tendue) et à faire des écailles, provoquant également des anomalies de force électromotrice thermoélectrique et de résistance. Sur le fond amorphe de couleur brune on peut voir des germes de cristallisation sous forme de taches bleutées (observations effectuées à l'air après essais).

Pouvoir Thermoélectrique de Sb
en fonction de ΔT et e

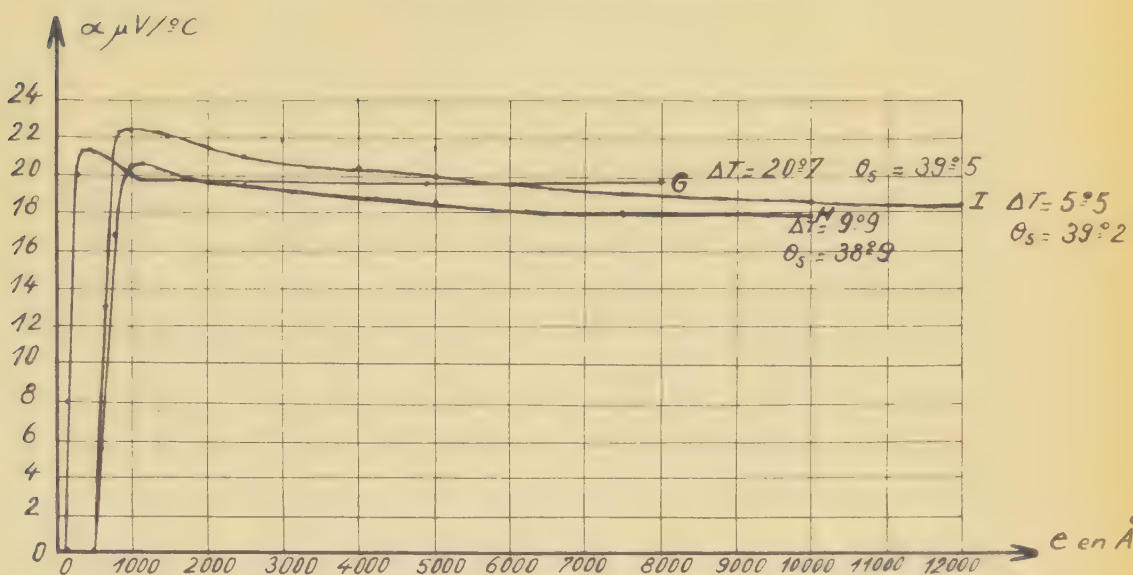


Fig. 18 a

Résistance de Sb en
fonction de e et ΔT

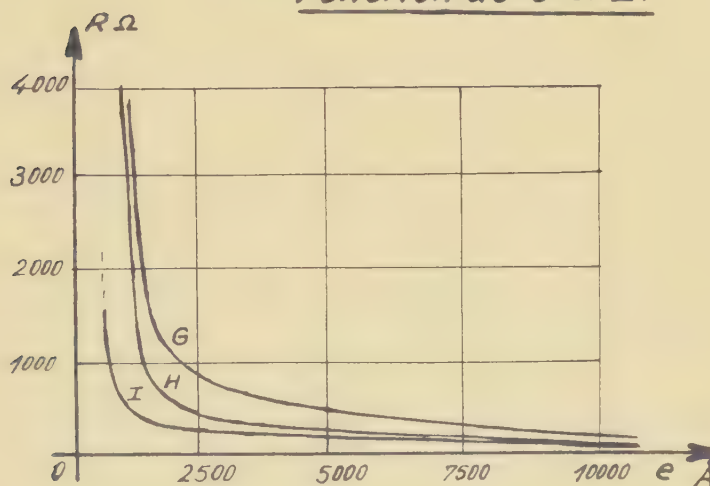


Fig. 18 b

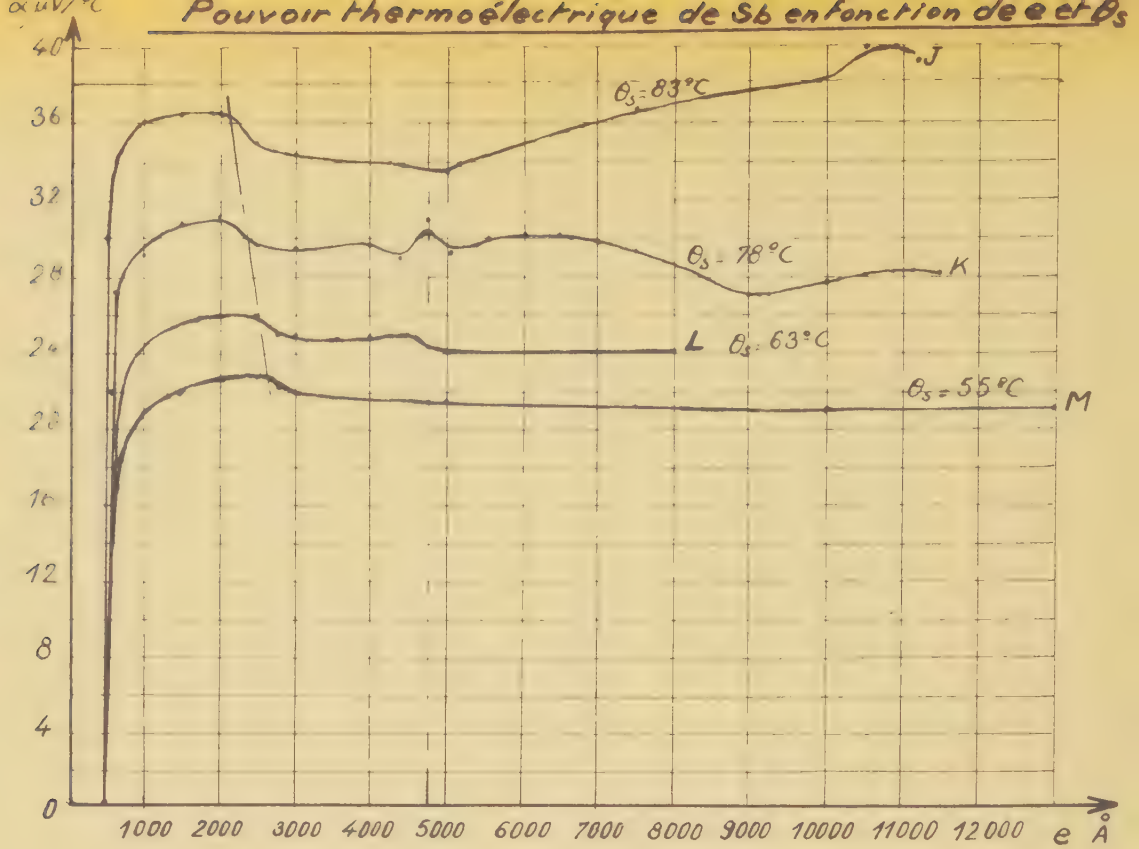


Fig. 19a

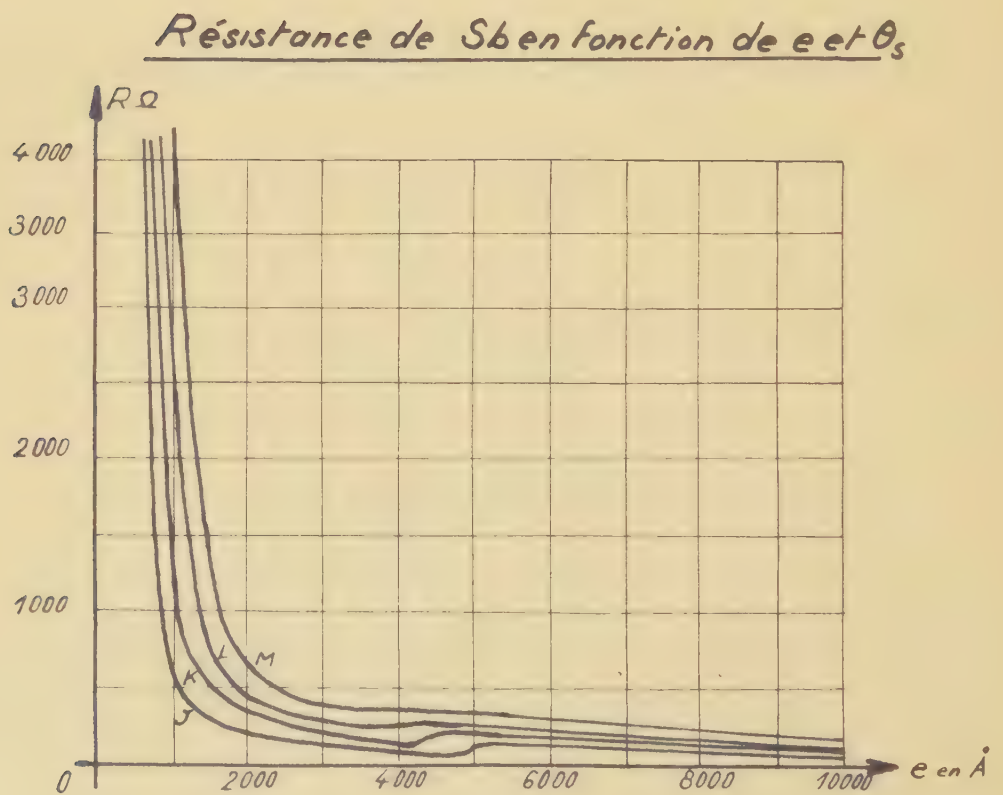


Fig. 19b

Variation de E avec ΔT
et θ_s pour Sb

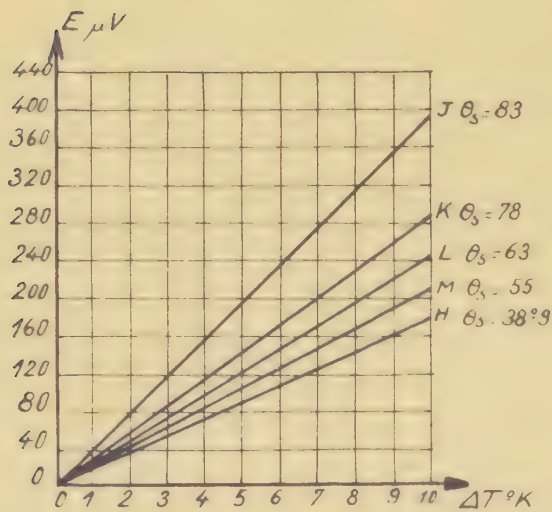


Fig. 20

Variation de α avec θ_s
pour Sb

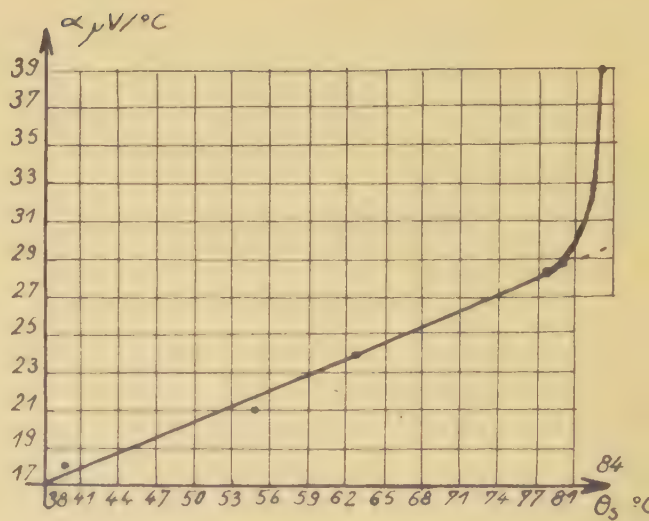


Fig. 21

Variation de la résistance avec e pour Sb
courbes $\log R = f(\frac{1}{e})$

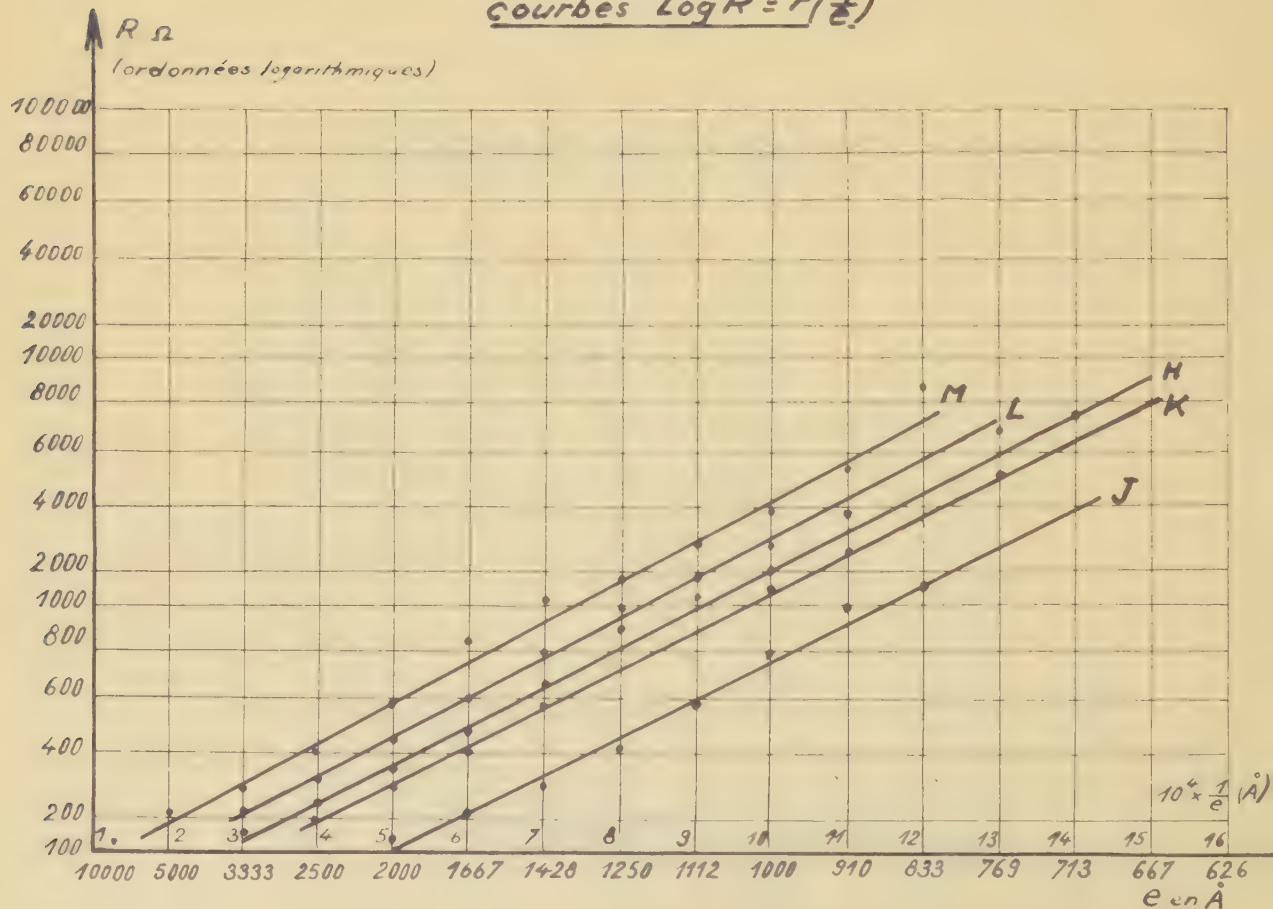


Fig. 22

La figure 21 montre que plus la température du support θ_s est élevée, plus α Sb/Ag est grand, ce qui s'explique facilement par la mobilité des porteurs de charge. Entre 35 et 80 °C le coefficient de température $B = 28 \times 10^{-2} \mu V/(\text{°C})^2$ est plus élevé pour la lame mince que pour le métal massif qui présente nous l'avons vu un coefficient de $6 \times 10^{-2} \mu V/(\text{°C})^2$. Au-delà le fort coefficient de température peut s'expliquer par le fait que la température atteint le domaine des transformations structurales, et, l'on retrouverait l'état amorphe.

Les courbes du réseau (fig. 19 b) accusent également les phénomènes observés sur la figure 19 a. Leur transformation donnant la figure 22 est assez étonnante.

On obtient un faisceau de droites parallèles, pour $\text{Log } r = f\left(\frac{I}{e}\right)$, seule

l'ordonnée à l'origine est influencée par la température du support et diminue lorsque θ_s croît. Ceci peut s'expliquer en considérant le traitement thermique. Il facilite le réarrangement sous forme d'un réseau cristallin et permet de se rapprocher du métal massif, donc pour une même épaisseur l'accroissement de la température du traitement conduit à une diminution de la résistance.

Cependant on n'atteint pas encore la résistance que présenterait le métal massif correspondant, les résistances obtenues sont bien supérieures, ceci résulte de la structure très lacunaire des lames indépendamment des effets de surface que présente Sb (36,38).

La forme des courbes $\text{Log } r = f\left(\frac{I}{e}\right)$ nous donne une variation exponen-

tielle de r en fonction de $\frac{I}{e}$, la pente serait dépendante de la concentration

en lacunes et dislocations des lames, des effets de surface et aussi des conditions de vaporisation.

III.1.3.3 - Réseau de courbes (fig. 20) - $\Delta E = f(\Delta T)$.

La figure 20 montre que l'on retrouve une propriété des métaux massifs, pour des épaisseurs de l'ordre de 10 000 Å, la variation de ΔE avec ΔT est linéaire, la pente donnant α . On retrouve l'accroissement de α avec θ_s . Vers 80° nous avons un accroissement brutal de α (fig. 21) correspondant à l'état amorphe retrouvé par le traitement thermique (III.1.3.2).

III.2 - BISMUTH.

III.2.1 - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES BIBLIOGRAPHIQUES (réf. 40).

DENSITÉ : $d = 9,7814$ distillé sous vide,

$d = 9,67$ état solide massif.

POINT DE FUSION : 271,3° (peut rester en surfusion jusqu'à 241°).

POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE : α Bi/Ag à l'état massif peut varier de $-46 \mu V/\text{°C}$ à $-77 \mu V/\text{°C}$ suivant qu'il est commercial ou électrolytique, on peut même passer $-80 \mu V/\text{°C}$. Le coefficient thermique B négatif pour le commercial $-47,62 \times 10^{-2} \mu V/(\text{°C})^2$, devient positif pour l'électrolytique $+2,05 \times 10^{-2} \mu V/(\text{°C})^2$, (cf. 39).

On voit tout de suite les difficultés d'avoir des références sûres et d'autant plus pour le bismuth à l'état de lames très minces.

Nous avons étudié dans nos laboratoires la variation du pouvoir thermoélectrique du bismuth très pur « Johnson Matthey » que nous utilisons, en fonction de la température entre 25 et 90 °C à l'aide d'un appareil et d'une technique faisant objet de la publication (51).

L'échantillon est un barreau de diamètre 6 mm, de hauteur 20 mm, obtenu par fusion (fig. 23), la mesure faite par rapport au cuivre et l'appareil ayant été étalonné à l'argent et au plomb, on connaît : $\alpha_{Cu/Pb}$ et $\alpha_{Ag/Pb}$

on a $\alpha_{Bi/Ag} = \alpha_{Bi/Cu} + \alpha_{Cu/Pb} + \alpha_{Pb/Ag}$

soit $\alpha_{Bi/Ag} = \alpha_{Bi/Cu} + (2,76 + 1,22 \times 10^{-2} \theta) + (-2,50 - 1,15 \times 10^{-2} \theta)$

$\alpha_{Bi/Ag} = \alpha_{Bi/Cu} + 0,26 + 0,07 \times 10^{-2} \theta$ (39)

ainsi à 55° on a $\alpha_{Bi/Ag} = -59,74 \mu V/^{\circ}C$ et

$$B = -8,8 \times 10^{-2} \mu V/(^{\circ}C)^2 \text{ entre } 30 \text{ et } 80 ^{\circ}C.$$

POIDS ATOMIQUE : 209,00 - NUMÉRO ATOMIQUE : 83.

TENSION DE VAPEUR :

On porte $\text{Log } P = f\left(\frac{I}{\theta}\right)$ température en °C, on obtient une droite (fig. 17), l'axe des ordonnées est gradué en pressions et celui des abscisses en températures (droite pour $\theta > 527 ^{\circ}C$).

ORIGINE ET PURETÉ :

Le produit utilisé est un matériau spectographiquement pur fourni par la maison « Johnson-Matthey and Co, Limited » (cf. estimation des impuretés, fig. 24).

Remarque : Ce produit est beaucoup plus pur que l'antimoine précédemment utilisé, or, nous connaissons l'influence prépondérante des impuretés dans les semi-conducteurs thermoélectriques.

RÉSEAU CRISTALLIN :

Cristallisé il est rhomboédrique donc possède un axe ternaire, il existe : — 1 plan de clivage perpendiculaire à cet axe A_3 .

— 3 plans secondaires de clivage contenant l'axe ternaire, A_3 et chacun des axes secondaires A_2 et de plus perpendiculaires au plan principal de clivage.

Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 4,53\ 674 \pm 0,00004 \text{ \AA} \\ c &= 11,83\ 834 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 2,609 \end{aligned}$$

la distance réticulaire des plans (III) est de 3,957 Å.

Remarque : De nombreux auteurs ont observé des anomalies de comportement du bismuth d'où l'intérêt d'une étude approfondie des propriétés électriques et thermoélectriques de ce métal.

- Entre les plans (III) d'un cristal il y a une différence de potentiel de 0,36 V.
- Il y a des différences plus ou moins grandes entre les paramètres c et a aux rayons X et c et a par diffractions électroniques suivant l'épaisseur d'une couche mince de bismuth (41,42).
- Les dépôts très minces de bismuth présentent des anomalies de structure.
- En film très mince l'état amorphe est décelé au spectre d'électron (43).
- Dans les films au-dessus de 10 000 Å, la susceptibilité magnétique est constante quelque soit l'épaisseur en-dessous de 10 000 Å, elle décroît avec l'épaisseur et ceci serait dû à une structure fibreuse microcristalline (44).

Pouvoir thermoélectrique du Bi
à l'état massif

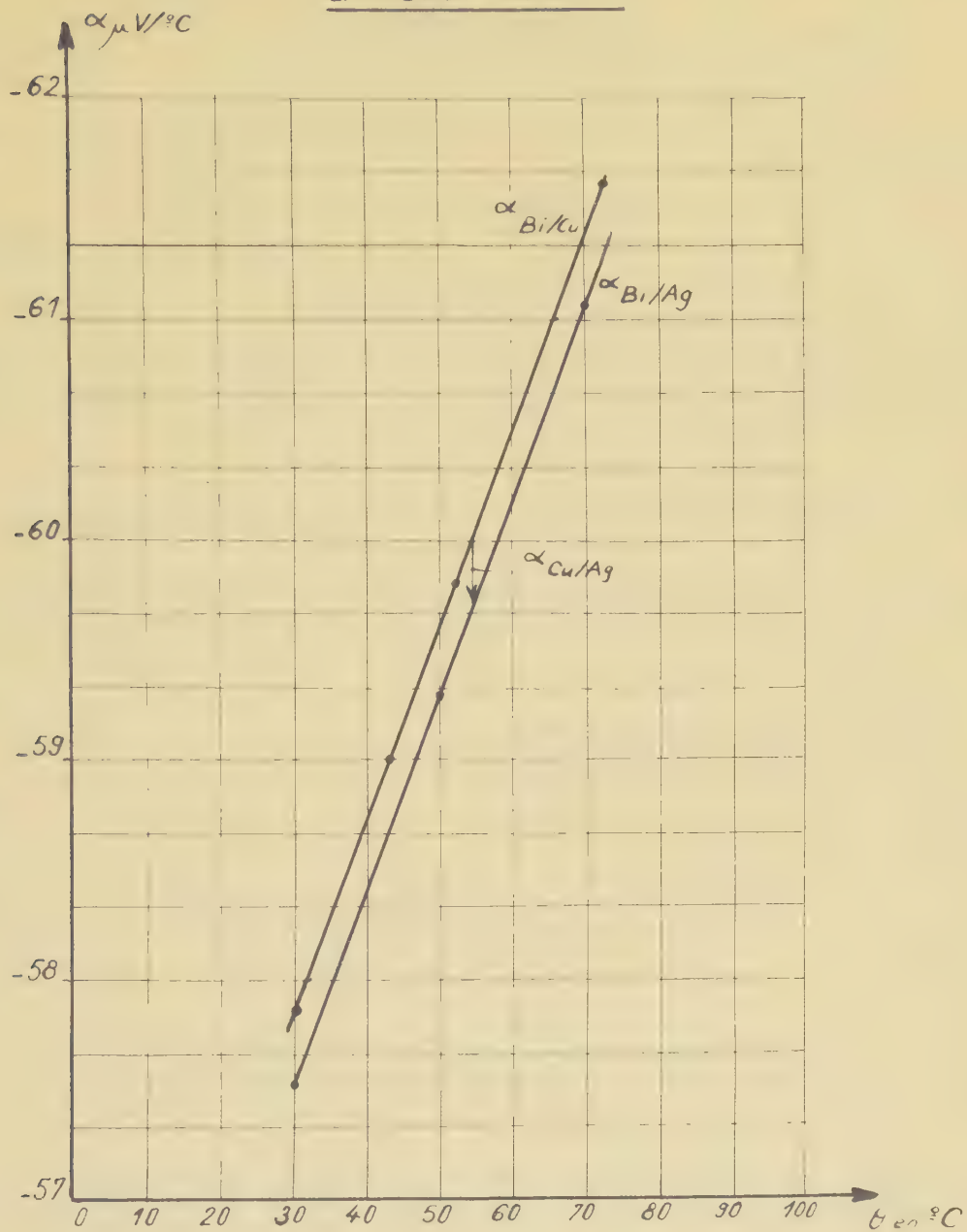


Fig. 23

Report

ON

MATTHEY SPECTROGRAPHICALLY STANDARDISED
BISMUTH INGOT

LABORATORY No. 39490

CATALOGUE No. J.M. 680

*In any reference to this material both the above numbers should be quoted.*SPECTROGRAPHIC EXAMINATION

A spectrographic examination was made by means of a constant current B.C. arc, taking 5.6 amps., between pure graphite electrodes. Weighed quantities of the sample were arced in thin-walled anode cups against a horizontal machined electrode as the cathode, both electrodes being water-cooled.

The spectra were photographed on an Ilford Long Range Spectrum plate with a flat-field Medium Spectrograph.

Estimates of the quantities of impurities present were made by visual comparison of the spectra with those of synthetic standards, arced in a manner similar to that used in the test.

<u>Element</u>	<u>Estimate of Quantity Present</u> parts per million
Silver	2
Lead	1
Calcium	each element less than 1
Copper	
Magnesium	

The following elements were specifically sought but not detected, i.e., either they are not present or they are below the limits of detection by the described examination procedure.

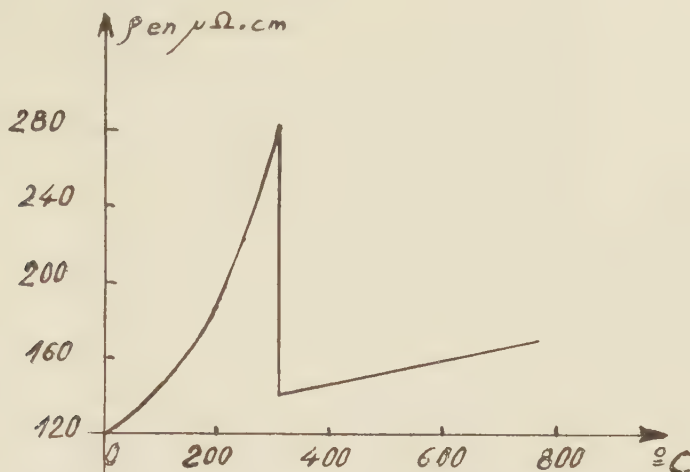
Al, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Os, P, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.

January, 1964.

JOHNSON, MATTHEY & CO., LIMITED
Chemical Division

- Un vieillissement sous vide provoquerait un accroissement de la susceptibilité magnétique des films minces au cours du temps.
- Il y a des anomalies de conductibilité électrique, surtout aux pressions élevées et sous champ magnétique NORTHROP et SUYDAM donnent la courbe suivante de résistivité en fonction de la température (45).

Les films très minces de bismuth obtenus par condensation à basse température présentent un maximum de résistance lorsque la température s'élève. Il semble que le phénomène qui se manifeste à une température dépendant de l'épaisseur soit dû à une recristallisation ; Matthiessen et Von Bose ont observé que par chauffage pendant 24 heures à 100 °C, la conductibilité croissait.



L'influence du champ magnétique est considérable sur la résistivité et la conductibilité thermique.

- Les forces électromotrices des couples renfermant du bismuth sont influencées par une induction magnétique et aussi par l'orientation des contacts.
- Le seuil photoélectrique dépend de l'épaisseur du film de bismuth et croît lorsque l'épaisseur dépasse 44 couches d'atomes, pour des couches très minces on peut enregistrer des variations de conductibilité sous l'influence de la lumière. Le seuil Photo-émissif apparent se situe vers 3 600 Å (46,48).

III.2.2 - VARIATION DU COEFFICIENT SEEBECK ET DE LA RESISTANCE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR.

III.2.2.1 - Gradient thermique, paramètre ΔT

Spécifications :

Lames	11	13	12	14
θ_s °C	72,6	75,0	77,3	77,9
v Å/mn	97,0	72,0	73,0	77,0
ΔT	4°3	7°0	19°6	22°9
α μV/°C final	— 65	— 65	— 65	— 65
Palier Å	6 000	6 000	6 000	6 000

v = vitesse de vaporisation en Å /mn

θ_s = température du support °C

ΔT = gradient thermique °K

Palier = abscisse du point à partir duquel α reste sensiblement constant en Å (courbes figure 25 a-b).

III.2.2.2 - Température du support - paramètre θ_s .

Spécifications :

Lames	16	11	15	17	18
θ_s	54°1	72°6	97°4	128°1	152°9
v	64	97	82	103	103
ΔT	4°3	4°3	5°1	5°2	5°2
α final	— 57,5	— 65	— 69	— 70	— 67
Palier	5 000	6 000	7 000	8 000	8 000

(courbes - figures 26 a et 26 b).

III.2.2.3 - Vitesse de vaporisation - paramètre v .

Spécifications :

Lames	9	6	4	7	8
θ_s	54 °1	45 °8	47 °8	46 °8	41 °0
v	18,4	91	129	219	615
ΔT	8 °5	4 °5	5 °8	4 °6	6 °0
α final	57	58	56	56	53
Palier	3 500	6 000	8 500	9 000	9 500

(courbes - figures 27 a-b)

III.2.2.4 - Variation de la force électromotrice en fonction du gradient thermique :

$\Delta E = f (\Delta T)$ pour les lames achevées :

Courbes 28 (a-b-c)

28 a : paramètre ΔT }
 28 b : paramètre θ_s } Mêmes spécifications que pour III.2.2.1 - III.2.2.2,
 28 c : paramètre v } III.2.2.3.

III.2.3 - INTERPRETATION DES RESULTATS - CONFRONTATION BIBLIOGRAPHIQUE.

L'allure générale des courbes nous montre une variation de α en fonction de l'épaisseur. Pour des températures du support inférieures à 100 °C, α croît très rapidement au début de la formation de la lame pour atteindre une limite conformément aux résultats trouvés par quelques auteurs (1). La position et la valeur de cette limite, semblent dépendre de la température du support pendant le dépôt. Les courbes sont ici nettement plus régulières que pour l'antimoine et ne semblent pas révéler de changements de structure en cours de déposition tout au moins dans ce domaine de température.

Pouvoir thermoélectrique du Bi en fonction
de e et ΔT

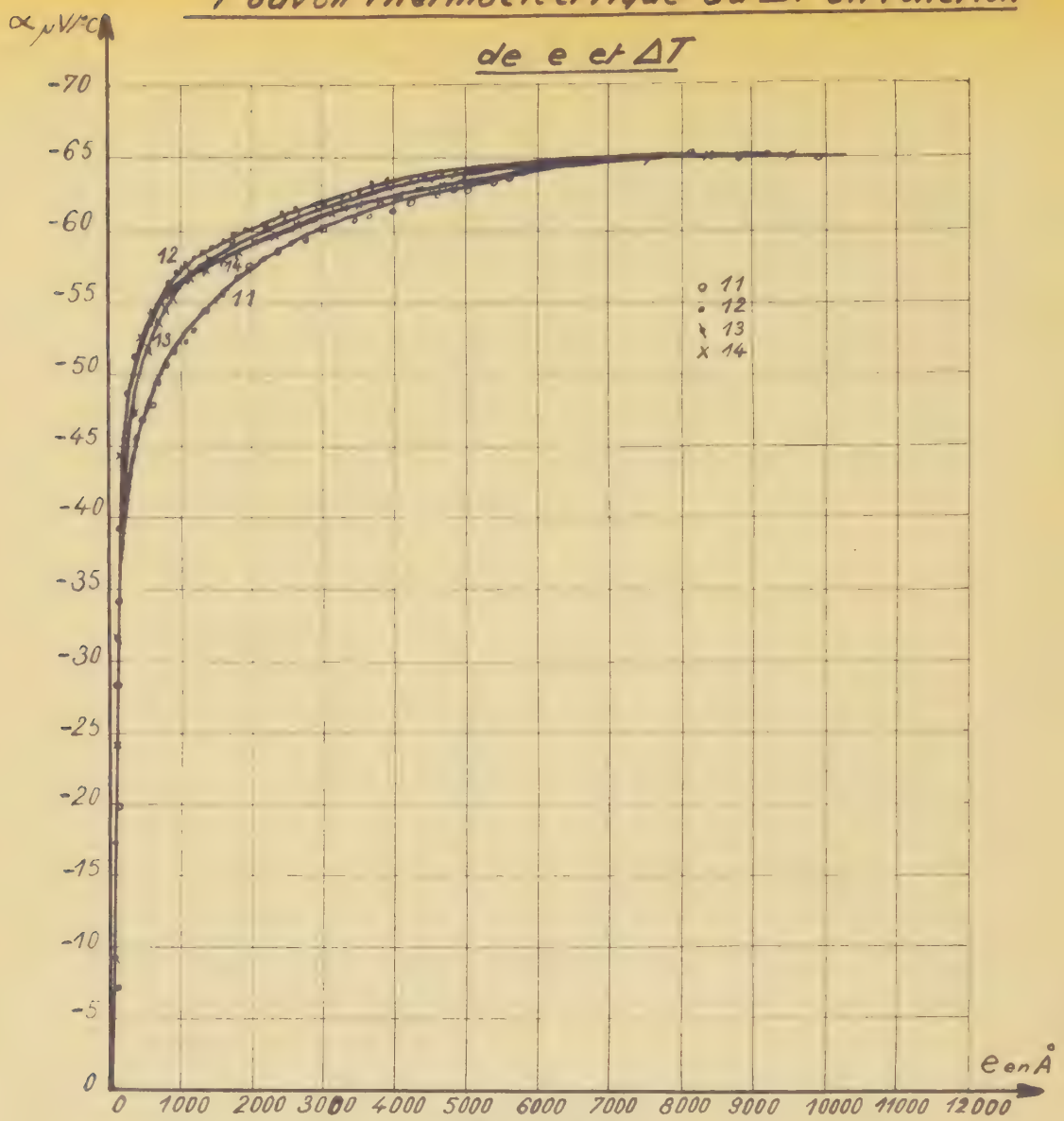


Fig. 25 a

Résistance de Bi en fonction de e et ΔT

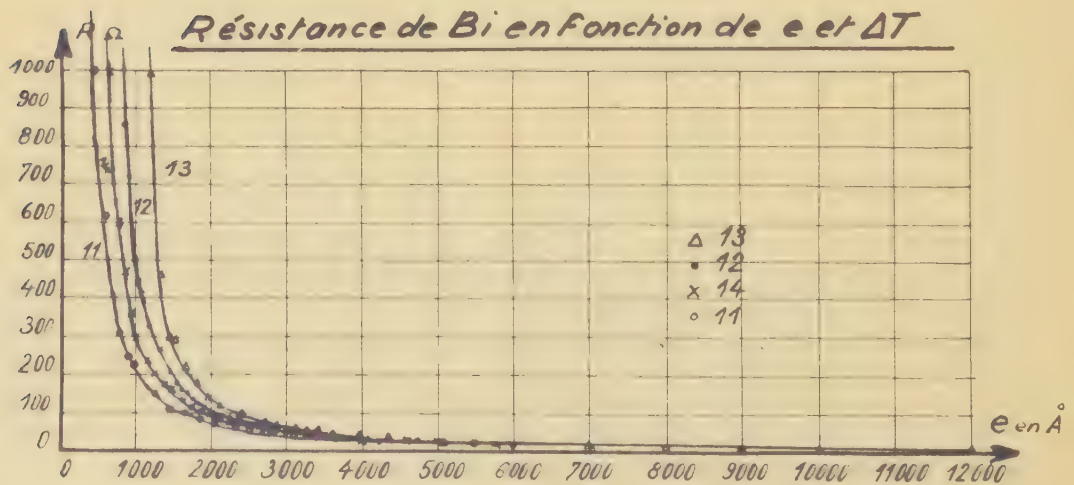


Fig. 25 b

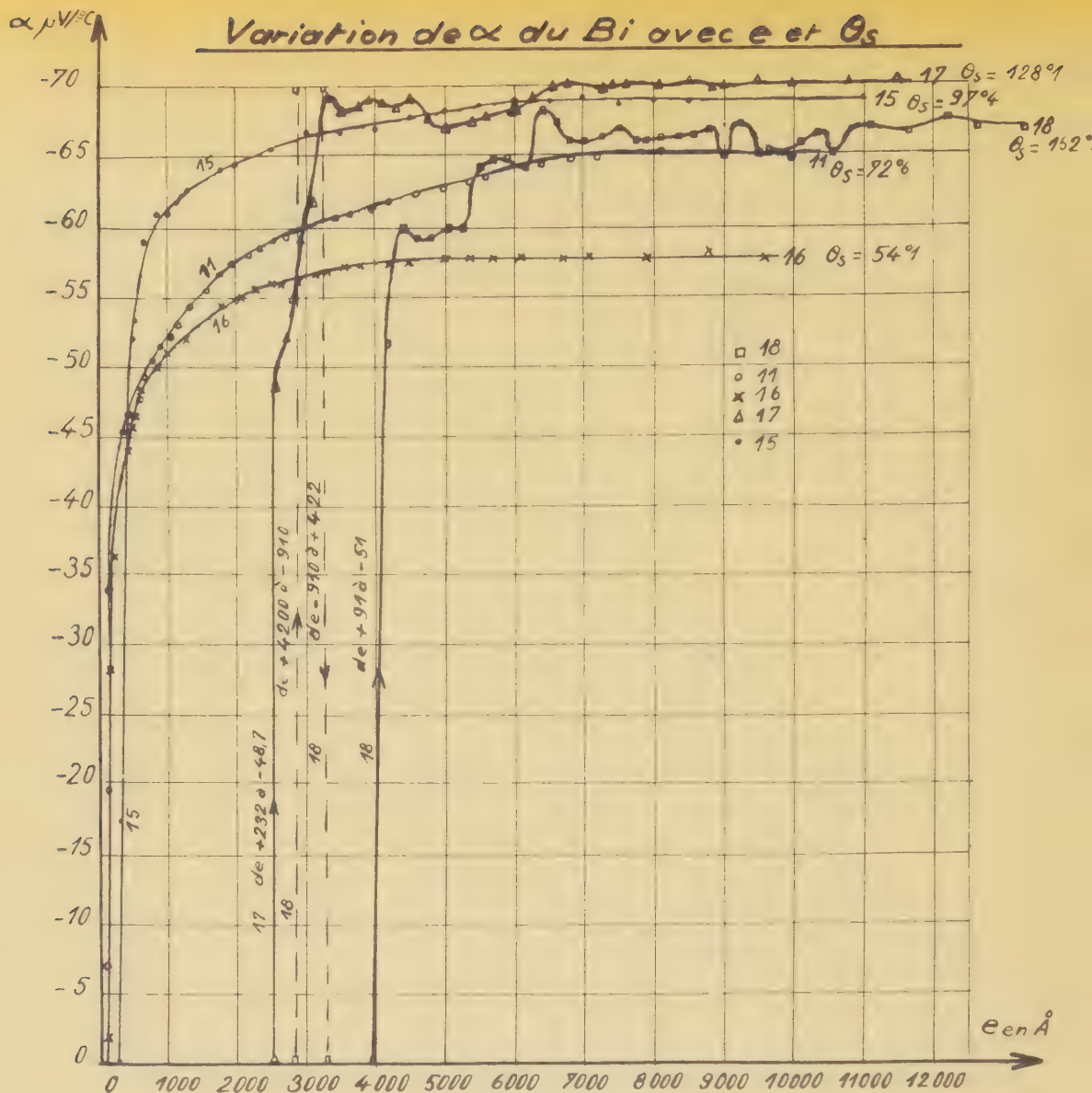


Fig. 26 a

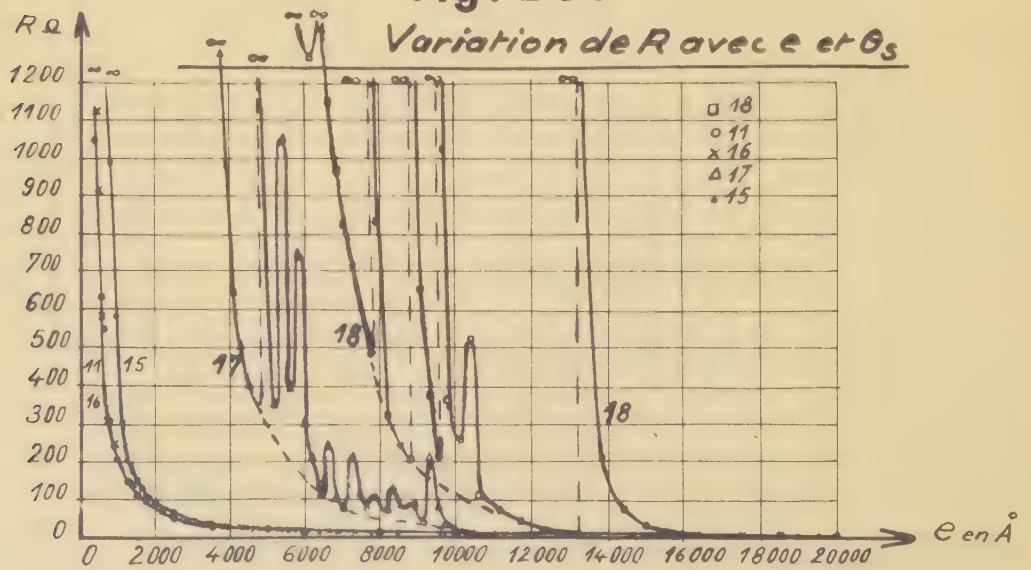


Fig. 26 b

III.2.3.1 - Paramètre ΔT - Gradient thermique : (figure 25 a).

Le pouvoir thermoélectrique ne dépend pas du gradient appliqué, à cette vitesse de vaporisation et pour cette température du support ($v = 78 \text{ Å/mn}$, $\theta_s \cong 76^\circ$). Le contact entre les îlots de Bi semble se faire dès le début de la vaporisation, on enregistre en effet une variation de force électromotrice, donc un pouvoir thermoélectrique dès les premiers instants de l'expérience.

La force électromotrice devient stable dès que l'épaisseur atteint $6\,000 \text{ Å}$, donnant un pouvoir thermoélectrique d'environ $-65 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, alors qu'à l'état massif (III.2.1, figure 23) on aurait pour cette température $-61,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, la référence 39 donnant elle : $-81,9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et (1) donne environ $-112 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Ce résultat est voisin de ce que nous avons trouvé pour le métal massif (fig. 23). Les courbes de résistances 25-b, présentent un aspect exponentiel et sont confondues au-delà de $e = 3\,500 \text{ Å}$.

III.2.3.2 - Paramètre θ_s , température du support : (figure 26 a).

Les courbes restent semblables aux précédentes tant que la température n'atteint pas 100° , au-delà, nous avons des discontinuités de pouvoir thermoélectrique et de résistance ; les contacts entre les îlots de bismuth, en début de formation, se font pour une épaisseur massique beaucoup plus élevée et croissante avec la température du support.

On peut expliquer cela par des refontes locales et des globularisations des amas de bismuth provoquant des ruptures de contact, d'où les variations de résistances enregistrées. Le pouvoir thermoélectrique oscille pour les faibles épaisseurs entre celui d'un matériau p et d'un matériau n pour se stabiliser autour d'une valeur finale assez stable. L'influence d'une oxydation par les vapeurs résiduelles est aussi possible. Les courbes (26-b) montrent que pour des températures supérieures à 100° des oscillations de résistance apparaissent, admettant cependant pour enveloppe une courbe analogue à celles observées aux températures plus basses. Comme nous l'avons signalé au paragraphe III.2.1, il semblerait qu'au voisinage de 140° et pour une épaisseur dépendant de la température, il se produise des amorces de cristallisation qui sous l'influence des champs magnétiques environnants de la lumière et des anomalies structurales pourraient expliquer les discontinuités et oscillations de résistance et de pouvoir thermoélectrique.

Quelle que soit la température, la résistance des lames tend vers une même limite, les courbes se confondent.

Aucune influence systématique de la température, sur la résistance finale, ne peut être dégagée de nos essais alors que pour des épaisseurs moyennes on observe l'influence des refontes locales et de la globularisation initiale des îlots. Lorsque la température du support θ_s croît, il faut atteindre une épaisseur plus importante pour obtenir une même résistance.

La figure 30 récapitulant tous les essais effectués, montre l'évolution de α avec la température du support θ_s , l'influence du gradient thermique ΔT et de la vitesse de vaporisation v , sur le pouvoir thermoélectrique final étant négligeable ; la courbe révèle une partie croissante linéaire de 0 à 100°C ensuite elle passe par un maximum situé à 115°C , puis, décroît. On peut, semble-t-il, admettre qu'à partir de 100°C , nous opérons un recuit suffisant pour provoquer un réarrangement cristallin, comme l'ont observé Matthiessen et Von Bose en étudiant la conductibilité électrique.

Si on assimile la courbe de 0 à 100° à une droite, on peut exprimer α par une équation du type $\alpha = A + B\theta$, on trouve alors : $A = -44 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et $B = -26 \times 10^{-2} \mu\text{V}/(^\circ\text{C})^2$, soit des résultats sensiblement voisins de ceux donnés pour le métal massif par la littérature (39).

Le coefficient thermique restant toutefois plus élevé que celui du métal d'origine, pour lequel on a $B = -8,8 \mu\text{V}/(^\circ\text{C})^2$.

III.2.3.3 - Paramètre v - vitesse de vaporisation (figure 27 a-b).

Aucune influence systématique de la vitesse de vaporisation, ne peut être dégagée, sur la valeur finale du pouvoir thermoélectrique et de la résistance. Seule l'épaisseur correspondant au début du palier de α croît avec la vitesse de vaporisation, ce qui semble normal, car le réarrangement des lacunes, des dislocations et du réseau se fait plus lentement lorsque la vitesse s'élève, les défauts et les tensions internes étant d'autant plus importants que la vitesse de vaporisation est élevée et la température du support basse.

III.2.3.4 - $\Delta E = F (\Delta T)$ (figure 28 a-b-c).

Nous obtenons ici comme pour l'antimoine une variation linéaire de ΔE en fonction de ΔT comme pour le métal massif.

En conclusion on observe que :

- le pouvoir thermoélectrique ne dépend pas de ΔT (28 a) ;
- le pouvoir thermoélectrique ne dépend pas de v (28 b) ;
- le pouvoir thermoélectrique dépend faiblement de θ_s (28 c).

Remarques : Nous avons vu que lorsque la température du support croît au-delà de 100° , nous pouvions avoir des valeurs très grandes de α tantôt positives et tantôt négatives, tout au début de la vaporisation. Il est intéressant de signaler que corrélativement la résistance des lames croît dans des proportions considérables. En plus des phénomènes de refonte et de globularisation, on peut admettre l'absorption de l'oxygène des vapeurs résiduelles dont les atomes se comportent en accepteurs d'électrons. Ceci suppose que dans le cas des lames les plus minces, (début de vaporisation) l'épaisseur de la couche intéressée par les phénomènes d'absorption devient importante par rapport à l'épaisseur totale de la lame (49).

On peut également se souvenir de la théorie de Sondheimer (50) pour expliquer ces anomalies de comportement. Dans une lame mince, si le libre parcours moyen des porteurs de charge est limité, non plus par les effets classiques mais par l'épaisseur de la lame, les théories classiques ne sont plus applicables, de même les atomes d'oxygène inclus se comportent comme des pièges à électrons, limitant le libre parcours moyen de ces derniers, par contre; celui des trous est certainement plus important. L'effet Sondheimer s'exerçant alors surtout sur les porteurs positifs, les oscillations de α par valeurs positives et négatives importantes, sont aisément concevables dès que l'épaisseur devient faible et que la température s'élève suffisamment.

On a remarqué également que le simple fait de mesurer la résistance des lames à l'ohmmètre au cours de la formation pouvait provoquer la rupture de celles-ci ($r \rightarrow \infty$) par échauffements locaux, provoqués par le passage du faible courant de mesure, d'où, des précautions à prendre pour les mesures.

III.2.4 - ETUDE DE LA STRUCTURE DES LAMES PAR DIFFRACTION X.

Des diagrammes de rayons X ont été faits sur des couches de bismuth, vaporisées à des vitesses de dépôt variant de 60 à 1 600 Å/mn, sur des supports dont les températures s'échelonnent entre 50 et 70 °C. Les résultats ont montré une orientation préférentielle

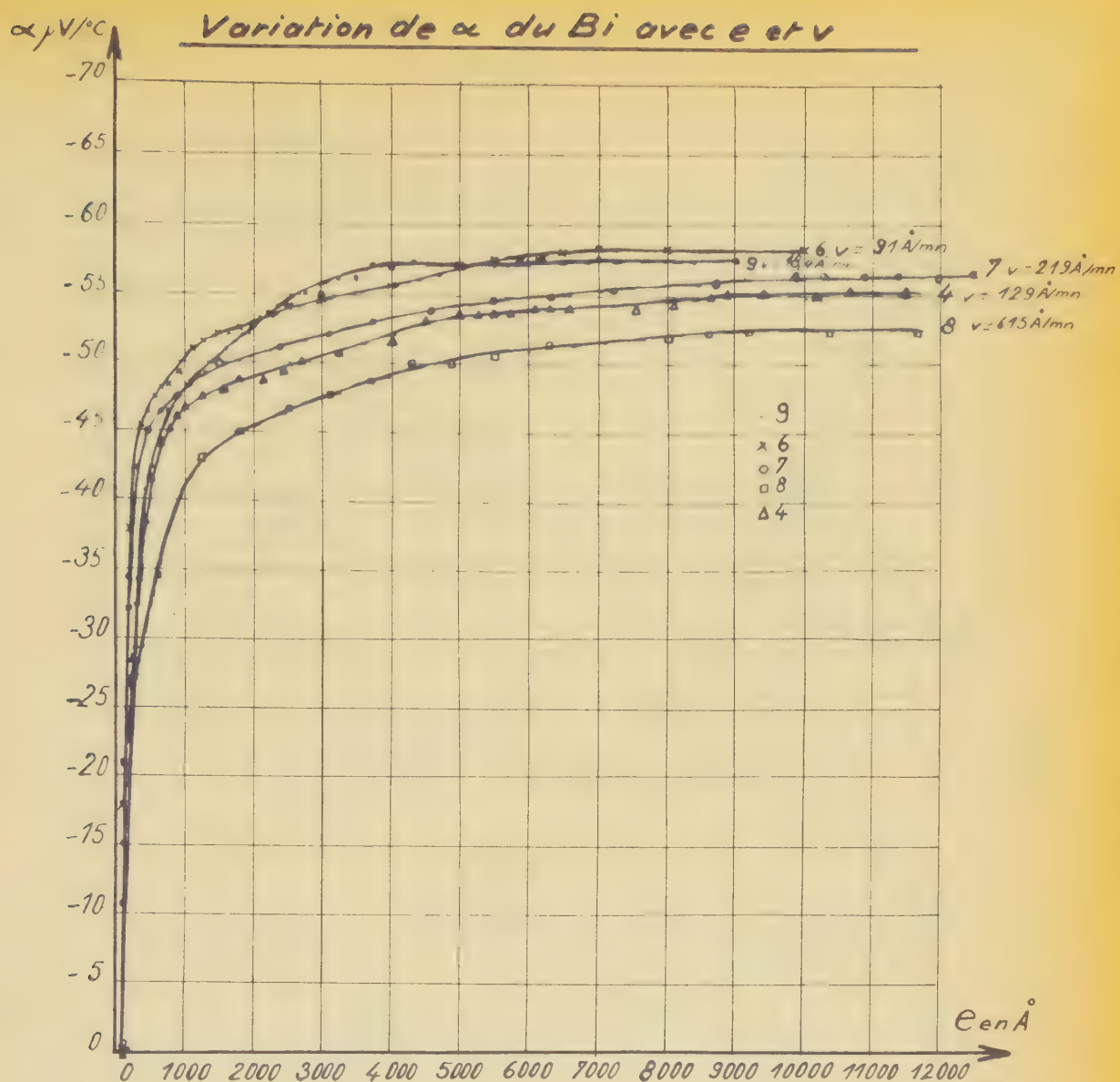


Fig. 27 a

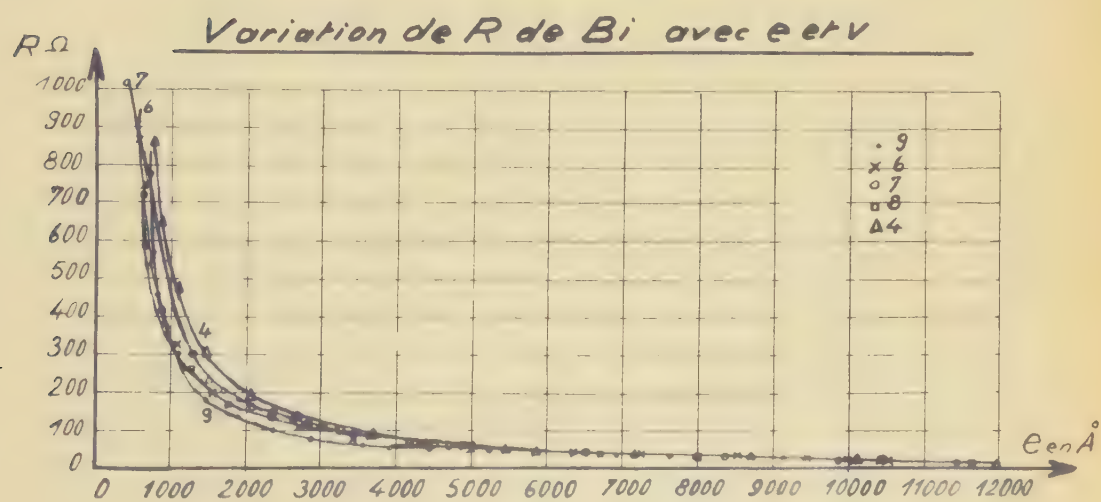


Fig. 27 b

Bismuth

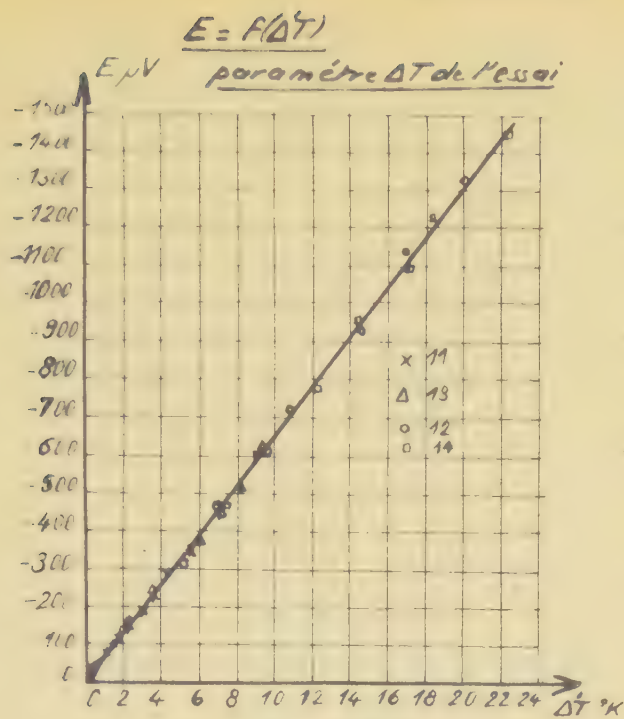


Fig. 28 a

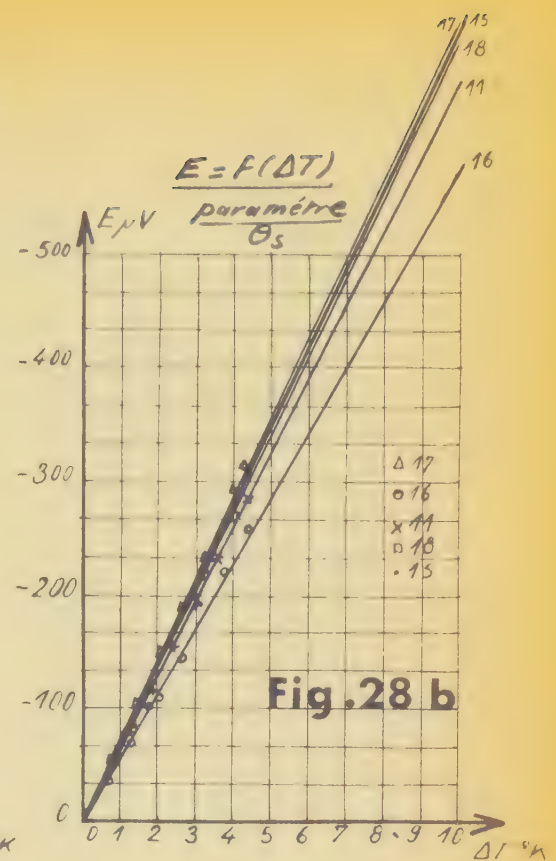


Fig. 28 b

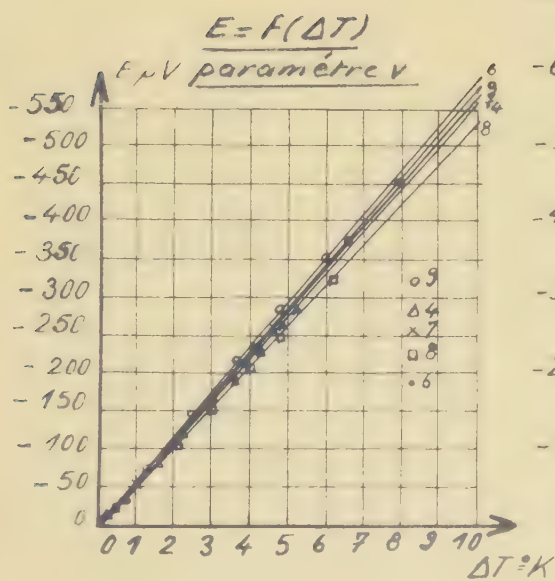


Fig. 28 c

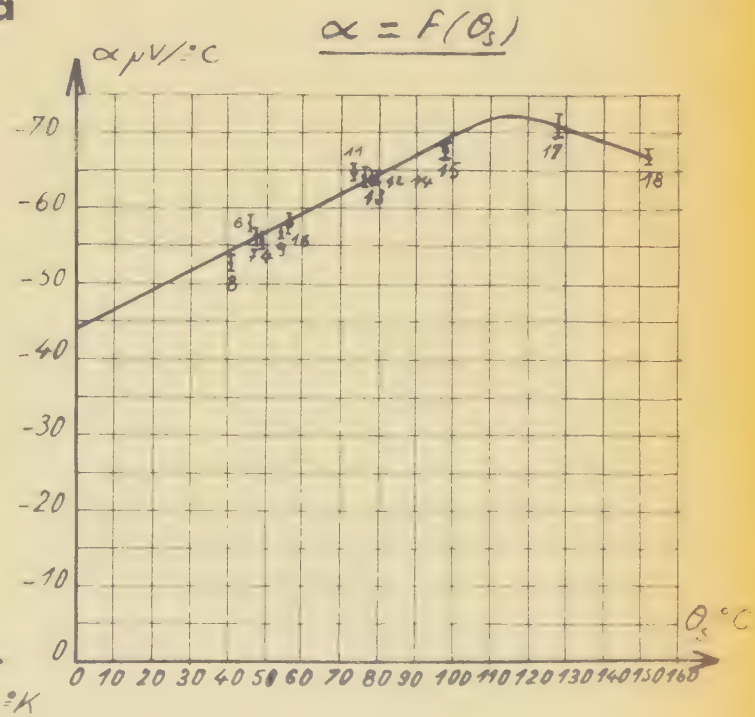


Fig. 30

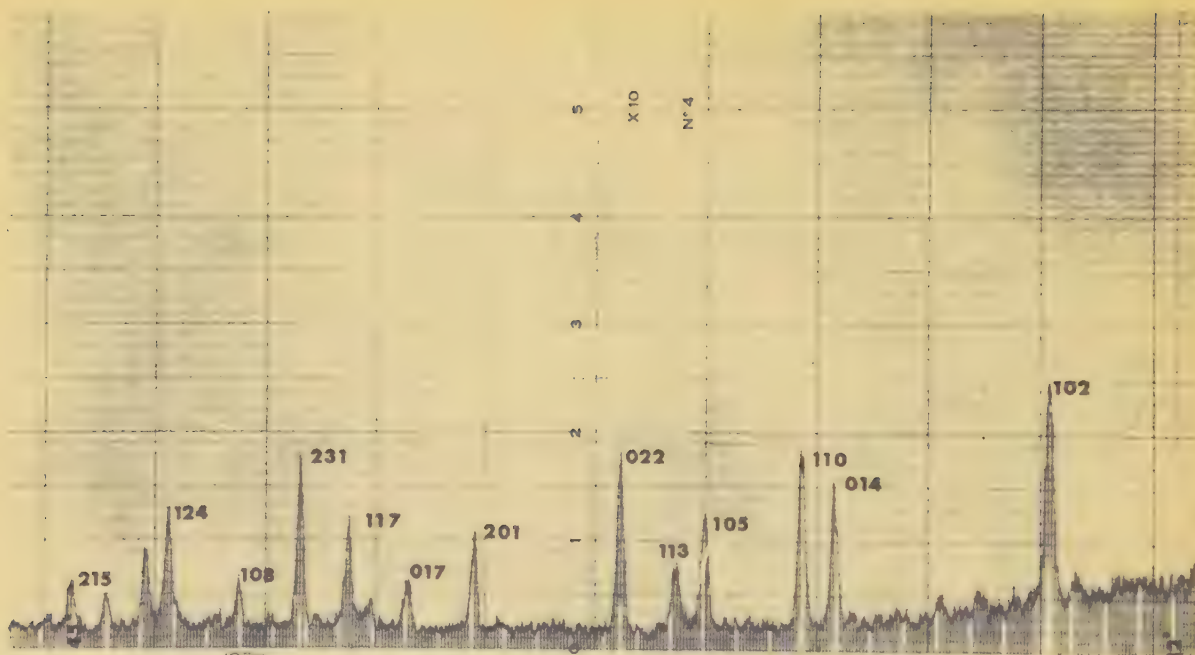
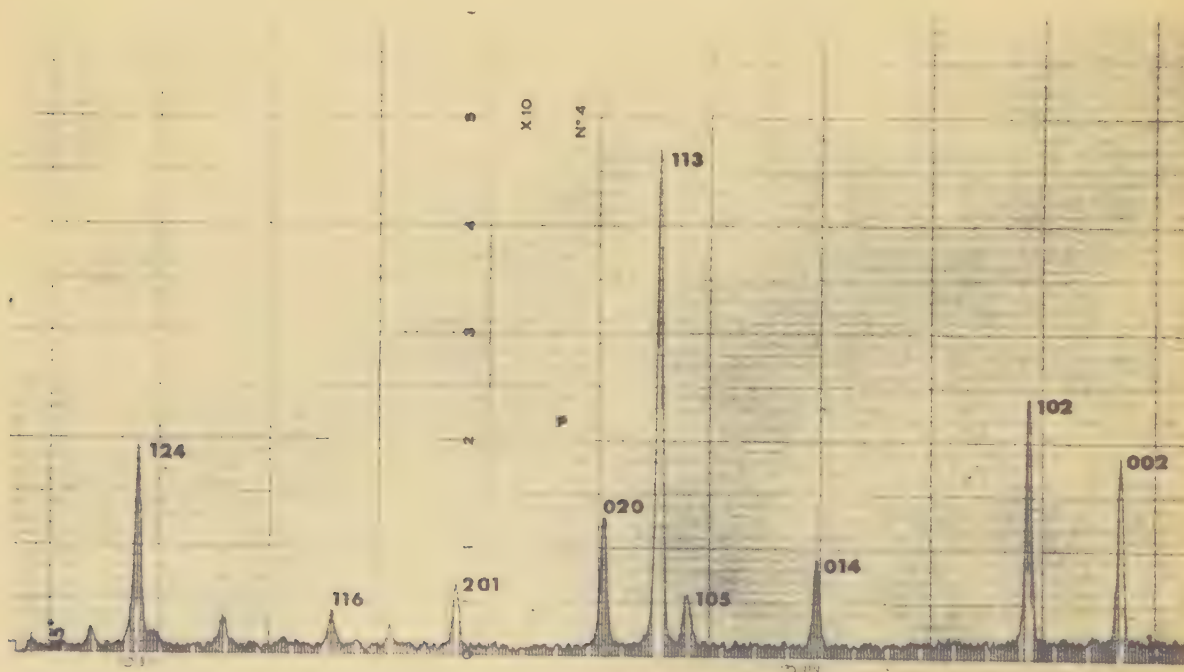


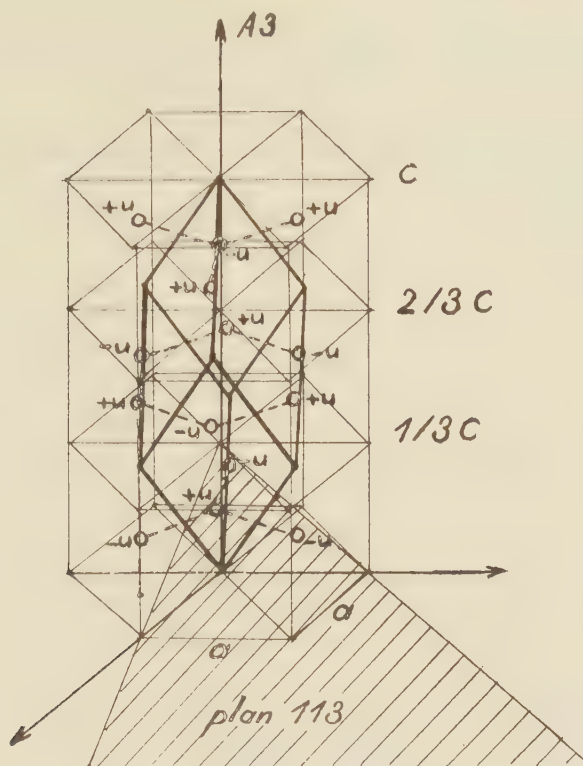
Diagramme étalon BISMUTH en poudre



Couche de BISMUTH vaporisé sur support à 70°
vitesse 1680⁰ mn - épaisseur: 13000⁰

Fig.29

pour les dépôts : orientation (113), 6 fois plus importante que dans des poudres du même bismuth. L'étude abordée en premier lieu avec des clichés Debye-Scherrer a dû être complétée par un travail au diffractographe à compteur, les raies indexées donnant les orientations préférentielles.



La figure 29 montre un enregistrement au diffractographe à compteur fait, pour une des lames vaporisées, en comparaison avec un diagramme de poudre de bismuth broyé, on remarque très nettement une orientation préférentielle suivant (113) retrouvée sur toutes les lames quelle que soit leur épaisseur, e variant entre 50 et 13 000 Å de dépôt.

Le bismuth cristallisant dans un réseau à mailles multiples hexagonales (maille simple rhomboédrique) le plan 113 correspond à un plan de forte densité. Il est possible que l'on se trouve en présence d'une structure fibreuse microcristalline (44) d'orientation correspondante ou en présence d'une structure en feuillets empilés sur (113) (cf. figure ci-dessus).

Cette étude confirme l'hypothèse qu'aucun changement de structure n'apparaît au cours de la formation des lames, ainsi que nous l'avons signalé au paragraphe III.2.3, dans le domaine de température de notre étude.

Tout comme l'antimoine, le bismuth est de covalence 3, chaque atome a 3 voisins formant la base d'une pyramide triangulaire. Il existe des feuillets, polymérisation dans deux directions au lieu de 3.

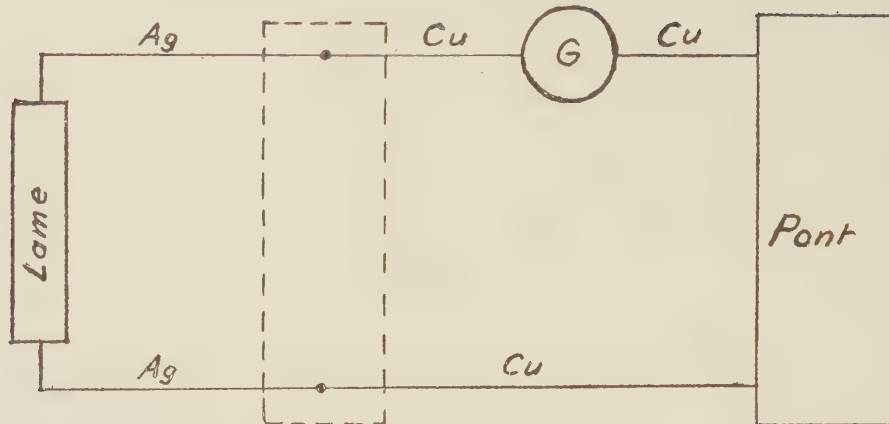


Cela revient à attacher à chaque nœud de cette structure rhomboédrique 2 atomes à $+u$ et $-u$, les liaisons ($+u$, $-u$) se faisant dans la direction de l'axe d'ordre 3, (A_3). Tous les atomes correspondant à $+u$ et tous les atomes correspondant à $-u$ sont dans des plans perpendiculaires à A_3 et forment des feuillets.

La liaison entre feuillets est faite par des forces de Van Der Waals, autres liaisons covalentes dirigées. u définit les angles des liaisons et, la platitude des feuilles, en dépend.

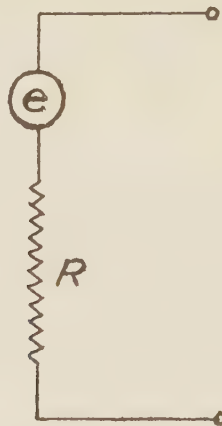
III.3 - ETUDE CRITIQUE DE LA MESURE.

Le circuit de mesure peut être schématisé ainsi :



Le générateur thermoélectrique peut être représenté à chaque instant par le schéma équivalent dans lequel e est la *f.e.m.* de Seebeck et R la résistance ohmique de la lame.

Si la *f.e.m.* de température est fonction du gradient thermique, e et R sont tous deux fonctions de l'épaisseur et de la nature de la lame, des conditions techniques de fabrication tant chimiques que physiques, et, parmi ces variables, la vitesse de vaporisation joue un rôle important sur la structure.



La tension v apparaissant aux bornes du générateur peut alors être considérée comme la somme de la *f.e.m.* de température et d'une *f.e.m.* aléatoire due à l'agitation thermique des électrons de la forme :

$$e^2 = 4 k T R \Delta f$$

où k est la constante de Boltzmann,

R la résistance,

T la température exprimée en $^{\circ}\text{K}$,

Δf la bande passante.

La *f.e.m.* due au bruit en basse fréquence (en I/f) résultant des instabilités aléatoires des résistances de contact, à la frontière des grains constituant notre lame, n'apparaît que lorsque le générateur débite un courant. Nous avons éliminé l'influence sur nos mesures de cette *f.e.m.* difficilement prévisible en choisissant une méthode potentiométrique.

Dans ces conditions la précision d'une mesure est :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta e \text{ (pont de mesure)} + e \text{ (bruit)}}{v}$$

Si l'on recherche une erreur absolue inférieure ou égale à $1 \mu V$, il faut que :

$$e < 10^{-6} \text{ V}$$

La bande de fréquence Δf est limitée par la bande passante du galvanomètre employé, dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$R. \text{ Int.} = 20 \Omega$$

$$T = 2 \text{ secondes}$$

La bande passante non affaiblie est alors :

$$\Delta f = 1/2 \text{ Hz}$$

$$\text{avec } k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ joule/degré}$$

$$T = 300 \text{ }^\circ K$$

La résistance du générateur doit être telle que :

$$R < \frac{2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}$$

$$R < 10^8 \Omega$$

Ceci est toujours vérifié dans le domaine de nos mesures, la force électromotrice thermo-électrique commence à être mesurable pour des valeurs de R inférieures à $10^5 \Omega$; en fait dès que le contact entre les îlots de métal vaporisé s'établit, on descend très rapidement à une résistance inférieure à $10^8 \Omega$ et l'on peut admettre que le bruit dans la résistance n'intervient pas. On a cependant intérêt à utiliser un galvanomètre de période élevée pour avoir une marge de précision plus importante.

CONCLUSION

Notre appareillage permet de fixer et de déterminer avec précision les paramètres suivants :

- *vitesse de vaporisation,*
- *température des jonctions,*
- *température du support,*
- *gradient thermique,*
- *épaisseur des lames.*

Il présente en outre la possibilité d'effectuer les traitements thermiques convenables et d'étudier leurs répercussions sur les propriétés thermoélectriques et résistives des lames métalliques minces obtenues par vaporisation.

Il permet également de suivre d'une manière continue l'évolution de ces variables et de stopper la formation de la lame à l'épaisseur critique pour laquelle elle présente des anomalies, ou, discontinuités dans ses caractéristiques physiques.

Nous avons pu mettre en évidence les propriétés thermoélectriques intéressantes des lames minces d'antimoine et de bismuth. Nous avons essayé d'interpréter les résultats obtenus et de les comparer aux résultats acquis par d'autres chercheurs.

Nous avons montré que l'épaisseur des lames joue un rôle prépondérant sur leur pouvoir thermoélectrique. La stabilité du coefficient Seebeck est atteinte pour une épaisseur voisine de 5 000 Å, pour l'antimoine et 8 000 Å, pour le bismuth. Les évolutions structurales dues aux traitements thermiques peuvent modifier dans des proportions notables les résultats obtenus.

Aucune influence systématique du gradient thermique ou de la vitesse de vaporisation n'a pu être mise en évidence au cours de l'étude comparative de ces deux corps tant du point de vue thermoélectrique que résistif.

Nous avons retrouvé les anomalies de comportement du bismuth déjà observées par de nombreux auteurs. Malheureusement le peu d'études concer-

nant le pouvoir thermoélectrique des lames minces de bismuth, la divergence des résultats fournis par la littérature et l'imprécision des conditions expérimentales de ces recherches, ne nous permettent pas de confronter nos résultats.

Cet appareil a été réalisé dans le but de fixer précisément tous les paramètres permettant une étude systématique, dans des conditions expérimentales reproductibles, du pouvoir thermoélectrique et de la résistance des lames minces vaporisées sous vide. Son adaptation à l'étude des films métalliques minces à composition binaire variable, lui ouvre un nouveau domaine de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. A. JOHNSON et L. HARRIS, *Physic Review*, t. 44, 1933, p. 944.
2. J. SAVORNIN et G. COUCHET, *C.R.A.S.*, t. 234, 1952, p. 1608.
3. A. ARON, *Archives originales C.N.R.S.*, 1954, n° 343.
4. A. ARON, *C.R.A.S.*, t. 240, 1955, p. 852.
5. J. et F. SAVORNIN, *C.R.A.S.*, 1955, t. 240, p. 850.
6. F. SAVORNIN, *C.R.A.S.*, 1956, t. 242, p. 1969.
7. F. SAVORNIN, *C.R.A.S.*, 1957, t. 245, p. 147, n° 2.
8. Colloque international sur couches métalliques minces, *Journal de phys. et le rad.*, mars 1956, t. 17, n° 3.
9. K. H. BEHRNDT, *Vacuum (G.-B.)*, vol. 13, n° 9, 337-47 (septembre 1963).
10. DINGLE, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1950, 201, 545.
11. R. L. MOSS. and D.A. THOMAS, *Brit. J. L. Applied phys.*, vol. 15, n° 6, 673-9 (June 1964).
12. Jean SALARDENNE, *Journal de phys.*, p. 641, 704, septembre 1963, t. 24, n° 9.
13. J.-C. BRILE et V. PICK, *Vacuum (G.-B.)*, vol. 14, n° 10, 395, octobre 1964.
14. R. GERBER, thèse présentée le 2 avril 1965 à la Faculté des Sciences de Lyon.
15. *On the Electrical résistivity of thin nikel films, phys. chem. solids (G.-B.)*, décembre 1962, 23, 1821-3.
16. G. MESNARD, RUZAN et E. VICARIO, *Revue d'optique, théorique et instrumentale*, t. 43, n° 6, 1964, p. 273-281.
17. *Measurements on film, méthodes of experimental physic.*, vol. 6, Solid State physic., p. 63 et 64.
18. MALE D., *C.R.A.S.*, 1952, t. 235, p. 1630.
19. MALE D., *C.R.A.S.*, 1950, t. 230, p. 1349.
20. Notice SEAVOM, *Mesures des couches minces*, système LOSTIS, licence C.N.R.S.
21. R. CARRIERE, *Electronique industrielle*, juin 1963, p. 187.
22. P. ROUARD, *Mémorial Sciences physiques*, Paris, fascicule 54.
23. J.-L. PETIT et M. GUIVARCH'H, *Colloque international du C.N.R.S.*, Institut de micro-calorimétrie et thermogénèse de Marseille, juillet-août 1965.
24. D. MALE, *Journal de phys.*, 8, 1945, n° 6, p. 450.
25. P. COTTON, *Journal de phys.*, 8, 1945, n° 6, p. 450 et *Annales de phys.*, 12, 1947, p. 209.
26. BLET, *Journal de phys. et le Rad.*, 1962, t. 23, n° 6, p. 105 A à 108 A.
27. YARWOOD J. le CROISSETTE, *D. C. Electronic Engineering*, vol. xxvi, n° 311, janv.-fév. 1954.
28. JERVIS M. W., *Electronic Engineering*, vol. xxvi, n° 313, mars 1954, p. 100 à 105.
29. BOHM H., *Arch. Technischer Messen*, octobre 1959, n° 285, p. 217-220.
30. NIELSON G. E., *Review of Scientific instruments*, vol. 18, n° 1, janvier 1947, p. 18 à 31.

31. T. RABUZIN, *Electrotechnika*, n° 2, 1964, p. 101-7.
32. Techniques for making contacts to thin films, *Review of Scientific instruments*, janvier 1962, p. 124.
33. Microbalance à quartz, *The Review of Scientific Instruments*, juin 1963, p. 677.
34. J. A. PRINS, *Nature*, t. 136, 1935, p. 299.
35. R. RICHTER, *Physik, Zeitz*, t. 44, 1943, p. 406.
36. R. SUHRMANN et W. BERNDT, *Zeits physik*, t. 115, 1940, p. 17.
37. L. NARRIS et L. SHAFFER, *Phys. Review*, t. 76, 1949, p. 943.
38. J. COHEN, *Journal appli. physic.*, t. 25, 1954, p. 718.
39. HANDBOOK, of Chemistry and physic (forty first Edition), page 2640-2641.
40. PASCAL, t. XI, nouveau traité de chimie minérale.
41. F.W.C. BOSWELL, *Proc. phys. soc.*, 64, A, 465, 1951.
42. Y. FRIJIKI et R. SUGARIEMA, *J. Phys. Soc.*, Japon 9, 144, 1954.
43. HANS, RICHTER Z., *Physic.*, 44, 406, 1943.
44. F. LANE, *Physic. Rev.*, 51, 863, 1937.
45. NORTHROP et SUYDAM, *J. Franklin, Inst.*, 175, 153, 1912.
46. A.H. WEBER et L.J. EISELE, *Phys. Rev.*, 60, 570, 574, 1941.
47. R.S. BARTLETT, *Phys. Rev.*, 26, 247, 1925.
48. A.H. WEBER et L.W. FRIEDRICH, *Phys. Rev.*, 63, 217, 1942 - 66, 248, 1944.
49. J. SALARDENNE, *J. Phys.*, t. 24, septembre 1963, page 703-704, n° 9.
50. E.H. SONDHEIMER, *Advances in physics*, vol. 1, junnary 1952, number 1.
51. J.-L. PETIT, *Mesure, Régulation, Automatisme*, janvier 1962.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I.	
CONCEPTION ET DESCRIPTION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE	3
1.1 - Conception du matériel	3
1.2 - Conception de la mesure	3
1.3 - Description générale de l'appareillage	4
1.3.1 - Ensemble de vide	4
1.3.2 - Four de vaporisation et bloc de mesure	4
1.3.2.1 - L'évaporateur	4
1.3.2.2 - Le bloc de mesure	4
a) Conception électrique	4
b) Description mécanique et thermique	5
1.3.2.3 - Les caches	6
1.3.2.4 - Les blocs de référence	6
1.3.3 - Les régulations thermiques	6
1.3.3.1 - Détecteur résistif	6
a) Synoptique des régulations - principe	7
b) Régulation du bloc de mesure	7
c) Régulation de l'enceinte fixée à la manchette à vide	8
d) Régulation du bloc de référence	8
e) Gradient thermique ΔT	8
f) Etalonnage des régulations	9
1.3.3.2 - Détecteur à thermocouple, régulation du four de vaporisation	9
a) Bloc diagramme fonctionnel	9
b) Réalisation - schéma de la chaîne électronique	9
c) Réglages et possibilités	10
1.3.4 - Mesure de l'épaisseur des lames	11
1.3.4.1 - Principe et bloc diagramme	11
1.3.4.2 - Réalisation - étalonnage - performances	12

CHAPITRE II.

CONDUITE EXPÉRIMENTALE D'UNE MESURE	15
II.1 - Technique opératoire	15
II.1.1 - Conduite de la mesure	15
II.1.2 - Déterminations mathématiques	16
II.1.2.1 - Dénomination des mesures effectuées	16
II.1.2.2 - Calcul	16
II.2 - Etalonnage de l'appareil	18
II.3 - Performances	19
II.3.1 - Précision sur α , coefficient Seebeck mesuré	20
II.3.2 - Précision sur la résistance électrique r , calculée	20
II.3.3 - Précision sur la détermination de l'épaisseur	21

CHAPITRE III.

ETUDE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ET DE LA RÉSISTANCE DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH EN LAMES MINCES OBTENUES PAR VAPO-RISATION	23
III.1 - Antimoine	23
III.1.1 - Caractéristiques physiques, bibliographiques	23
III.1.2 - Variation du coefficient de Seebeck et de la résistance avec l'épaisseur	24
III.1.2.1 - Paramètre ΔT , gradient thermique	24
III.1.2.2 - Paramètre θ_s , température du support	25
III.1.2.3 - Variation de la force électromotrice, en fonction du gradient thermique pour l'épaisseur maximale des lames ..	25
III.1.3 - Interprétation des résultats - confrontation bibliographique	25
III.1.3.1 - Réseau de courbes (18 a-b), paramètre ΔT , gradient thermique	26
III.1.3.2 - Réseau de courbes (19 a-b) - paramètre θ_s , température du support	26
III.1.3.3 - Réseau de courbes (20) $\Delta E = f(\Delta T)$	27

III.2 - Bismuth	27
III.2.1 - Caractéristiques physiques bibliographiques	27
III.2.2 - Variation du coefficient Seebeck et de la résistance en fonction de l'épaisseur	29
III.2.2.1 - Gradient thermique, paramètre ΔT	29
III.2.2.2 - Température du support - paramètre θ_s	30
III.2.2.3 - Vitesse de vaporisation - paramètre v	30
III.2.2.4 - Variation de la force électromotrice en fonction du gradient thermique pour les lames achevées	30
III.2.3 - Interprétation des résultats - confrontation bibliographique	30
III.2.3.1 - Courbes figure 25 (a-b) - paramètre ΔT , gradient thermique	31
III.2.3.2 - Réseau de courbes (26 a-b) - Paramètre θ_s ; température du support	31
III.2.3.3 - Réseau de courbes (27 a-b) - paramètre v , vitesse de vaporisation	32
III.2.3.4 - Réseau de courbes (28 a-b-c) $\Delta E = f(\Delta T)$	32
III.2.4 - Etude de la structure des lames par diffraction X	32
III.3 - Etude critique de la mesure	34
CONCLUSION	37
BIBLIOGRAPHIE	39

Imprimerie Commerciale de Douai
G. SANNIER, Dir.

Dépôt légal : 2^e Trimestre 1966

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Les effets thermomagnétiques : théorie et applications".

Vu :

Les Membres du Jury,

Monsieur R. BERNARD, Président
Monsieur R. ARNAL (
Monsieur E. PERNOUX) Examineurs
Monsieur J.L. PETIT(

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

[Signature]

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer .

Lyon, le 7 janvier 1966

Le Recteur.

[Signature]



[Handwritten signatures of the jury members: Bernard, Arnal, Pernoux, and Petit.]

